



## СОДЕРЖАНИЕ

## CONTENTS

	Стр.	The Realisation of Obligations . . . . .	313
Реализация обязательств . . . . .	313	Calcium Sulphate as Chemical Raw Material — by K. Akerman . . . . .	314
К. Акерман — Сульфат кальция как химиче- ское сырье . . . . .	314	Fertiliser Value of Polish Brown Coal (II Part) — by T. Lityński, H. Jurkowska and Z. Pycela . . . . .	318
Т. Литинский, Е. Юрковская и З. Пыцеля — Удобрительная способность местного буро- го угля . . . . .	318	Apparatus for Automatic Analysis of Gases in Chemical Industry — by L. Leśniewicz . . . . .	321
Л. Лесневич — Автоматические анализаторы газов употребляемые в химической про- мышленности . . . . .	321	Thermogravimetric Analysis — by Z. Zagóski . . . . .	326
З. Загурекский — Термогравиметрия — скоро- стный гравиметрический анализ . . . . .	326	Modern Development of Processes of Coal Hy- drogenation — by R. Pampuch . . . . .	330
Р. Пампуч — Современное развитие процессов гидрогенизации угля . . . . .	330	The Rationalisation on University Degree Le- vel — by Z. Kukulski . . . . .	334
З. Кукульский — Рационализация на уровне инженерно-технических сил . . . . .	334	The Problem of Lowering Cost Prizes in Che- mical Industry — by M. Niesiołowski . . . . .	340
М. Неселовский — Проблема снижения себе- стоимости в химической промышленности . . . . .	340	Real Planning of Industrial Investments — by B. Kasiński . . . . .	344
Б. Касинский — Реальное планирование про- мышленных инвестиций . . . . .	344	Synthesis of Ethylene Alcohol — by L. Schmid- towa . . . . .	346
Л. Шмидт — Синтетические методы получения этанола . . . . .	346	Physicochemical Method of Casein Hardening — by E. Schneider . . . . .	348
Э. Шнайдер — Физикохимический процесс отвердевания казеина . . . . .	348	The Conference „Polish Mineral Raw Mate- rials“ — by Fr. Wajngot . . . . .	352
Ф. Вайнгот — Конференция „Минеральное сырье в Польше“ . . . . .	352		
БЮЛЛЕТЕНЬ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ЦЕНТРОВ МИНИСТЕРСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ		BULLETIN OF RESEARCH CENTRES OF THE MINISTRY OF CHEMICAL INDUSTRY	
А. Басинский и З. Сероцкий — Опыты очист- ки фосфорной кислоты полученной мето- дом экстракции . . . . .	355	Experiments on Purification of Phosphoric Acid Obtained by Extraction — by A. Basiński and Z. Serocki . . . . .	355
И. Каганович — Исследования степени дезо- доризации жиров . . . . .	358	Investigation of Degree of Fat Desodourisa- tion — by I. Kaganowicz . . . . .	358
Я. Михаловская и Я. Косаковский — Вяжущие ядерные вещества из рыбного масла . . . . .	360	Core Adhesives from Fish Oil — by J. Micha- łowska and J. Kossakowski . . . . .	360
В. Голэмбиовская и Г. Павловская — Метод исследования пригодности стеклянных ампул . . . . .	365	Working out Methods for Vial Glass Investiga- tion — by W. Gołębiowska and H. Pawłow- ska . . . . .	365
ЗА РУБЕЖОМ . . . . .	369	FROM THE WORLD . . . . .	369
ХРОНИКА . . . . .	371	CHRONICLE . . . . .	371
ИЗ НОВЫХ КНИГ . . . . .	375	BOOK REVIEW . . . . .	375
ВИБЛИОГРАФИЯ.		BIBLIOGRAPHY	

Prenumerata roczna 108— zł, 1/2 roczna 54— zł.

Cena numeru 9— zł.

## PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

KOMITET REDAKCYJNY: Mgr Akerman Karol, inż. Axt Marian, Prof. Bretsznajder Stanisław, Prof. Świętosławski Wojciech, Prof. Urbański Tadeusz, Prof. Zmaczyński Aleksander, inż. Olaszek Adam, inż. Głowacka Maria.

Biuletyn Głównego Instytutu Chemii Przemysłowej — redaguje Komitet Wydawniczy G. I. Ch. P.

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Mysia 3, tel. 8.58.02. Redaktor inż. F. Wajngot.

Administracja: Warszawa, ul. Czackiego 3/5, tel. 8.95.10. Konto w PKO „Ruch“ Nr I-19885/110.

CENA OGŁOSZEŃ. Cała strona 1.500.— zł, 1/2 strony 900.— zł, 1/4 strony 600.— zł, 1/8 strony 300.— zł

Popdpisano do druku 29.VII.52 r. Obj. 4 1/4 ark. Nakład 2800 + 50 egz. Pap. druk. sat. V kl. A1 60 g.  
Zam. 1505. 3-B-23263. Zakł. Graf. RSW „Prasa“, W-wa, Smolna 10.



# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROK (31) VIII

LIPIEC - SIERPIEŃ 1952

Nr 7-8

## Realizacja zobowiązań

O zobowiązaniach, podjętych przez przemysł chemiczny w związku z uczczeniem 60 rocznicy urodzin Prezydenta Bolesława Bieruta i Święta 1 Maja, poinformowaliśmy szczegółowo naszych czytelników w specjalnym artykule w numerze majowym naszego czasopisma — dane dotyczące ich realizacji do dn. 30 kwietnia podajemy poniżej.

Cały przemysł chemiczny podjął łącznie zobowiązania na sumę 61.501.000 zł, z czego do 30-go kwietnia br. wykonano zobowiązań za sumę 60.608.000 zł czyli 98,5%. Osiągnięty efekt należy uważać za bardzo wysoki z uwagi na nie zakończone jeszcze poważne zobowiązania długofalowe, terminy których sięgają nawet grudnia br.

Analiza podjętych zobowiązań wykazuje, że gros ich zostało podjęte przez Centralny Zarząd Przemysłu Syntezy Chemicznej (419 zespołowych, 234 indywidualnych) i przez Centralny Zarząd Przemysłu Nieorganicznego (128 zespołowych, 86 indywidualnych).

Największy udział w globalnej sumie uzyskanej przez przemysł chemiczny w wyniku tych zobowiązań mają następujące przemysły:

**Centralny Zarząd Przemysłu Syntezy Chemicznej** przekroczył zobowiązania o 898.506 zł.

**Centralny Zarząd Przemysłu Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych** wykonał zobowiązania na sumę 3.785.897 zł.

**Centralny Zarząd Przemysłu Nieorganicznego** wykonał zobowiązania na sumę 1.365.000 zł.

**Centralny Zarząd Przemysłu Barwników i Półproduktów** podjął zobowiązania na sumę 7.019.022 zł z czego wykonał na sumę 6.726.084 zł.

Do zobowiązań podjętych przez jednostki przemysłowe podległe temu Zarządowi możemy między innymi zaliczyć: zwiększenie zdolności produkcyjnej urządzenia do chlorku metylu i etylu wykonanie ponad plan produkcji formaliny, bezwodnika kwasu octowego, chloru etylu i glikolu.

### **Centralny Zarząd Przemysłu Farmaceutycznego:**

Uzyskana przez zakłady podległe Centralnemu Zarządowi Przemysłu Farmaceutycznego suma 10.750.272 zł została zrealizowana dzięki dodatkowej produkcji artykułów deficytowych (chlorek baru, siarczan baru, odżywki, leki itp.) podniesieniu jakości produkowanych asortymentów, zmniejszeniu strat przy ampułkowaniu itp.

**Centralny Zarząd Przemysłu Gumowego** podjął zobowiązania na łączną sumę 9.974.835 zł do końca bieżącego roku z czego do 30. IV wykonano zobowiązań na sumę 6.083.680 zł.

**Centralny Zarząd Przemysłu Włókien Sztucznych** podjął ogółem zobowiązanie na sumę 7.715.195 zł, któ-

re znacznie przekroczył uzyskując sumę 10.374.619 zł. Poważnym zobowiązaniem jest tu podjęcie walki z odpadkami.

**Centralny Zarząd Przemysłu Papierniczego** wykonał zobowiązania do końca kwietnia br. na sumę 8.012.992 zł.

**Centralny Zarząd Przemysłu Gazów Technicznych** wykonał do dn. 30 kwietnia zobowiązania na sumę 372.459 zł.

**Centralny Zarząd Budowy Zakładów Chemicznych** zrealizował do dn. 30. IV br. zobowiązania na sumę 1.682.497 zł (głównie na skutek skrócenia terminów wykonania montażu i budowy). Cała suma podjętych zobowiązań dla tego Zarządu wynosi 2.819.237.

Należy podkreślić fakt, że akcja zobowiązań podjęta przez przemysł chemiczny dla uczczenia 60 rocznicy urodzin Prezydenta Bieruta i Święta 1 Maja zrodziła zupełnie nowe formy współzawodnictwa, objęła wielki wachlarz zagadnień produkcyjnych i prawie wszystkich pracowników przemysłu chemicznego począwszy od robotników, techników i inżynierów do naukowców włącznie.

Ogólnie mówiąc osiągnięcia podjętych zobowiązań dotyczyły powiększenia produkcji, obniżki kosztów własnych poprzez obniżenie kosztów robocizny, wzrostu wydajności pracy, większego przekroczenia obowiązujących norm pracy, oszczędności surowców, materiałów pomocniczych, energii, paliwa, skrócenia czasu remontu, przyspieszenia terminu wykonania inwestycji, doprowadzenia do porządku terenu i miejsca pracy.

Rozpracowane zostały również na podstawie przebiegu współzawodnictwa w przemyśle chemicznym postulaty dla poszczególnych jego działów. W przemyśle kwasu siarkowego np. zmniejszenie zużycia surowców, skrócenie okresu remontów, przyspieszenie terminów zakończenia inwestycji, zwiększenie wydobywania anhydrytu celem zabezpieczenia należytego wykorzystania urządzeń produkcyjnych w Wizowie. W przemyśle nieorganicznym np. — zwiększenie wydobywania kamienia wapiennego w kamieniołomach Zakładów Sodowych, w przemyśle włókien sztucznych — poprawa jakości i zmniejszenie ilości odpadków itp.

Podjęta również została nowa forma współzawodnictwa o tytuł najlepszego zakładu w danym przemyśle. Ważną formą współzawodnictwa dotychczas jeszcze nie stosowaną była współpraca instytutów naukowo-badawczych z placówkami przemysłowymi np. podniesienie produkcji bezwodnika octowego wraz z zespołem zakładowym.

W przemyśle chemicznym poza tym po raz pierwszy udało się zaprowadzić na stałe i pogłębić metodę inż. Kowalowa oraz zastosować oszczędność komplek-

sową wg Korabielnikowej. Poza tym akcja współzawodnictwa przyczyniła się do wzrostu wysoko kwalifikowanych fachowców i ujawniła cały szereg wybitnych pracowników, od których pracy zależy rozwój naszego przemysłu.

Nie można w tym miejscu, rzecz jasna, pominąć milczeniem również szeregu braków podjętej akcji zobowiązań. Należy przede wszystkim zwrócić uwagę na niewłaściwy kierunek podejmowanych prac, sposób organizacji zobowiązań, wreszcie niewłaściwe ustosunkowanie się administracji fabryk i braku pomocy w postaci zapewnienia dostawy materiałów i surowców w odpowiednim czasie. Należy podkreślić w pierwszym rzędzie podejmowanie zobowiązań bez uzgodnienia ze zbytem i kierownictwem w takich np. zakładach jak Warszawska Fabryka Gazów Technicznych, Zakłady Chemiczne „Azot”, Chodakowskie Zakłady Włókien Sztucznych i wiele innych.

Przykładem tego jaki czynniki powyższe mogą mieć wpływ na bieg współzawodnictwa, niech będą osiągnięcia

takich przedsiębiorstw, jak Inowrocławskie Zakłady Sodowe, Zakłady Azotowe im. Findera, Zakłady Elektrod Węglowych i Tomaszowskie Zakłady Włókien Sztucznych, gdzie akcja ta była dobrze zorganizowana.

Analiza niedociągnięć, o których powyżej była mowa, pozwoliła wysunąć szereg wniosków, co na przyszłość pozwoli uniknąć wielu popełnionych błędów.

A więc przede wszystkim konieczna jest ścisła współpraca centralnych zarządów, dyrekcji i personelu techniczno-inżynierskiego z organami Związku Zawodowego, SITPChem i ZMP w organizowaniu ruchu współzawodnictwa. Tylko w tym wypadku będzie osiągnięty należyty efekt gospodarczy. Winna być prowadzona odpowiednia propaganda dla zapoznania zainteresowanych z przebiegiem współzawodnictwa, jak również winny być rozpowszechnione doświadczenia produkujących zakładów i pracowników, organizowane szkolenie stachanowskie, wprowadzona metoda inż. Kowalowa dla przodowników pracy.

## Siarczan wapnia jako surowiec chemiczny

K. Akerman

Podano krótką charakterystykę stanu produkcji siarki,  $\text{SO}_2$  i kwasu siarkowego do r. 1939. Omówiono rozwój tej produkcji poczynając od r. 1945 i przedstawiono jej rozbudowę w okresie planu 3-letniego i 6-letniego. Zanalizowano surowce, które po gruntownych badaniach geologicznych i rozpracowaniu technologii wzbogacania rud dostarczają nowych poważnych źródeł siarki (łupki zawierające piryty, piryty węglowe, kizeryt). Autor charakteryzuje pokłady z anhydrytu i gipsu jako nieograniczoną bazę surowcową, omawia produkcję siarczanu amonu z siarczanu wapnia oraz wykorzystanie siarki ze szlaki wielkich pieców. Obszerniej omówiono metody produkcji siarki i kwasu siarkowego z anhydrytu ze specjalnym uwzględnieniem doświadczeń Wizowa.

Дана краткая характеристика продукции серы,  $\text{SO}_2$  и серной кислоты до 1939 г. и анализ сырьевого материала в конце шестилетнего плана. В результате основных геологических исследований и разработки технологических процессов обогащения руд следует, что материалы эти окажутся важным источником веществ содержащих серу, как пиритные сланцы, угольные пириты, кизерит. Рассмотрены ангидрит и гипс как неограниченная сырьевая база, продукция сульфата аммония из сульфата кальция и использование серы из шлага доменных печей. Дан обзор методов реализации продукции серы и серной кислоты из ангидрита со специальным учетом опытов завода в Визове.

A short characteristics of sulphur,  $\text{SO}_2$  and sulphuric acid production until 1939 has been given. The development of this production from 1945 and its extension during the 3-Year and the 6-Year Plans has been analysed. Raw materials (as pyrite containing shale, coal pyrite, kieserite), which after thorough geological investigation and after working out methods of ore beneficiation will furnish new important sulphur sources, have been discussed. The paper deals with exploitation of anhydrite and gypsum, with the production of ammonium sulphate from calcium sulphate and with the regeneration of sulphur from high-furnace slag. Methods of sulphur and sulphuric acid production from anhydrite with a special consideration of experimental data from Wizów-Works have been given.

Produkcja kwasu siarkowego, siarki elementarnej i dwutlenku siarki rozwinęła się w Polsce Ludowej bardzo poważnie w oparciu o inną bazę surowcową niż przed wojną. Wzrost produkcji w porównaniu z rokiem 1938 wyniósł w r. 1949 140%, produkcja zaś przy końcu Planu 6-letniego w r. 1955 wyniesie 240% produkcji z r. 1949.

W latach międzywojennych produkcja kwasu siarkowego polegała w pierwszym rzędzie na przymusowym wykorzystywaniu gazów prażalnych z przeróbki siarczkowych rud cynku. W r. 1928 fabryki przy hutach cynkowych dawały 93% ogólnej produkcji kwasu siarkowego. Po r. 1929, na skutek ogólnego kryzysu gospodarczego Polski sanacyjnej, załamała się

produkcja cynku, a wraz z nią — produkcja kwasu siarkowego.

Poza fabrykami opartymi na blendzie cynkowej, niektóre fabryki przerabiały importowane piryty, przeważnie hiszpańskie, a w ostatnich latach przed wojną — piryty z kopalni „Staszic”.

Rok 1945 zastał fabryki w stanie daleko idącej dewastacji, bez zorganizowanej bazy surowcowej, bez wykwalifikowanych kadr robotniczych i technicznych. W okresie planu 3-letniego i 6-letniego następuje bardzo poważny wzrost ilościowy i rozwój techniczny przemysłu kwasu siarkowego w Polsce. Pod koniec Planu 6-letniego będziemy mieli względnie nowoczesny przemysł siarkowy. Już obecnie czynne są piece za-

wiesinowe dla blendy cynkowej, mamy fabrykę kwasu siarkowego z anhydrytu, fabrykę siarki elementarnej pracującą metodą sulfidynową i wprowadzamy nowoczesny intensywny radziecki proces nitrozowy do naszych fabryk wieżowych eliminując prawie całkowicie komory. W drugiej połowie Planu 6-letniego uruchomimy 2 fabrykę kwasu siarkowego z gipsu zbudowaną wg projektu i przy pomocy radzieckiej i dokończymy wprowadzanie radzieckich metod pracy w naszych wytwórniach kwasu siarkowego. Postęp techniczny oparty przede wszystkim na wzorach i metodzie radzieckiej stanowi dobrą bazę do dalszego rozwoju przemysłu siarkowego w Polsce.

Dla zabezpieczenia rozwoju gospodarczego kraju, a w szczególności rozwoju przemysłu chemicznego, musimy w produkcji kwasu siarkowego prześcignąć cały szereg krajów.

Dalszy rozwój wytwórczości płynnych paliw syntetycznych i naturalnych, produkcja kauczuku oparta o syntetyczny alkohol, produkcja mas plastycznych, barwników, włókien sztucznych itp. wymagają szybkiego zwiększenia produkcji kwasu siarkowego. Rozwój rolnictwa w kierunku nowoczesnej intensywnej socjalistycznej uprawy ziemi wymaga bardzo szybkiego wzrostu produkcji nawozów sztucznych opartej częściowo na kwasie siarkowym. Pod koniec Planu 6-letniego udział różnych gałęzi gospodarki w konsumpcji kwasu siarkowego będzie następujący:

superfosfat . . . . .	48%
siarczan amonu . . . . .	13%
kwas solny . . . . .	3%
siarczan glinu . . . . .	2%
synteza organiczna . . . . .	11%
włókna sztuczne . . . . .	14%
przemysł metalowy . . . . .	7%
inne . . . . .	2%

Szybki rozwój przemysłów kwasu siarkowego, siarki i dwutlenku siarki w związku ze szczupłością naszych tradycyjnych źródeł surowca powoduje konieczność przesunięć w dotychczasowej bazie surowcowej i wprowadzenie nowych rodzajów surowców siarkonośnych. Bujnie rozwijający się polski przemysł cynkowy przechodzi stopniowo z rud siarczkowych na rudy tlenkowe. W związku z tym straciła blendy cynkowa znaczenie dominującego surowca w produkcji kwasu siarkowego i siarki.

Równocześnie pojawiły się nowe surowce np. siarka z gazów do syntezy, siarczki miedzi i ołowiu, a przede wszystkim anhydryt i gips. Opanowanie procesu technologicznego pozwala obecnie zużywać do produkcji kwasu siarkowego całą ilość markazytów i pirytów uzyskiwanych jako produkty odpadkowe przy wzbogacaniu rud cynkowych. Przy końcu planu 6-letniego udział poszczególnych surowców w przemyśle siarkowym będzie następujący:

piryt . . . . .	36%
markazyt i piryt ze wzbogacenia rud cynku. . . . .	13%
siarczki metali nieżelaznych (cynk, miedź, ołów) . . . . .	20%
masa pogazowa . . . . .	2%
gips i anhydryt . . . . .	29%

Z tej tabeli, widzimy, że udział blendy cynkowej jako surowca z 93% w roku 1929 spada do kilkunastu % w r. 1955.

Dalsze rozszerzenie bazy surowcowej dla przemysłu siarkowego stanowi ważne zadanie dla polskiej nauki.

Są dane, na podstawie których można przypuścić, że gruntowne badania geologiczne i rozpracowanie technologii wzbogacania rud doprowadzi do uzyskania nowych poważnych źródeł pirytu.

Posiadamy poważne złoża łupków chlorytawo-serycytowych o dużej zawartości pirytu. Na podstawie istniejących danych można się spodziewać, że wiele milionów ton tych łupków dostępnych będzie eksploatacji. Teren do badań geologicznych pirytów stanowi także ziemia kielecka. Również występowanie siarki rodzimej znane jest w Polsce od dawna. Złoża te wymagają również zbadania.

Rozpracowane u nas obecne oryginalne metody prażenia siarczków sposobem fluidyzacji mogą udostępnić dla eksploatacji przemysłowej ogromne złoża pirytonośnych syderytów i dolomitów.

Obecnie marnuje się jeszcze u nas dużo siarki przy spiekaniu niektórych siarczków metali nieżelaznych.

Względy ekonomiczne i higieniczne wymagają prac nad pełnym ujęciem i wykorzystaniem wszystkich gazów powstających przy przerobie siarczków miedzi i ołowiu oraz spiekaniu blendy cynkowej.

Poważne źródła siarki stanowią piryty węglowe. Niektóre z naszych węgli szczególnie z zagłębia krakowskiego zawierają nawet do 4% siarki. Zagadnienie to wymaga jeszcze rozpracowania technologii wzbogacania. Istnieje możliwość stosowania niektórych węgli siarkonośnych lub odpadów z wialni węglowych w procesie produkcji kwasu siarkowego z anhydrytu w charakterze dodatku do reduktwu lub do węgla opałowego.

W bardzo małym stopniu wykorzystujemy siarkę z gazów przemysłowych. Wprowadzenie nowoczesnych metod odsiarczania w obecnie budowanych koksowniach, rozbudowywanych i nowych fabrykach azotowych oraz przy produkcji gazu do syntezy pozwoli uzyskać kilkanaście tys. ton siarki.

Powstający w Planie 6-letnim przemysł soli potasowych dostarczy dużych ilości kizerytu. Rozpracowane obecnie w NRD metody pozwalają wykorzystać ten dawniej bezużyteczny odpad do produkcji termofosfatów lub bezpośrednio do produkcji kwasu siarkowego. Ponieważ nasze złoża potasowe zawierają orientacyjnie dwa razy więcej kizerytu niż soli potasowych, mogą się stać bardzo poważnym źródłem siarki.

W polskim przemyśle metalowym tracimy w ługach potrawiennych bardzo duże ilości czystego siarczanu żelaza. Produkty te można użyć jako cenny surowiec siarkonośny szczególnie do produkcji wysokoprocenowego oleum.

Ostatnio dyskutuje się w NRD sprawę łączenia w kombinaty fabryk włókien sztucznych z fabrykami kwasu siarkowego i fabrykami elektrolizy soli kuchennej.

Chlorowodór otrzymywany w dziale elektrolizy można wtedy wprowadzić do powstającego w fabryce włókna roztworu siarczanu sodu. Wytrąca się przy tym sól kuchenna, która wraca do elektrolizy, a do roztworu przechodzi kwas siarkowy. Rozcieńczony kwas siarkowy zatęże się w dziale produkcji kwasu.

Wymienione wyżej źródła siarki wymagają bezwzględnie rozpracowywania i utylizacji. Są one jednak wszystkie ograniczone. Nieograniczoną praktycznie bazą surowcową dla rozwoju przemysłu siarkowego w

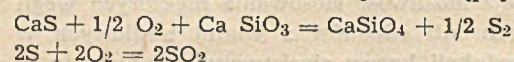
Polsce stanowią nasze olbrzymie złoża anhydrytu i gipsu.

Opracowanie odpowiednich metod przemysłowego wykorzystania siarczanów wapnia pozwoli rozwinąć w Polsce przemysł kwasu siarkowego, siarki elementarnej i  $\text{SO}_2$  bez żadnych ograniczeń pod względem surowców. Jednym z najstarszych sposobów przemysłowego zużywania naturalnych siarczanów wapnia jest produkcja siarczanu amonu z amoniaku, dwutlenku węgla i gipsu względnie anhydrytu.

Po drugiej wojnie obserwuje się wzrost zainteresowania produkcją siarczanu amonu z gipsu, które staje się zrozumiałe na tle przeżywanego ostatnio kryzysu surowcowego na rynku światowym, przygotowań wojennych państw imperialistycznych oraz związanego z tym braku wysokowartościowych stali kwasoodpornych

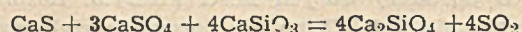
*Wykorzystanie siarki znajdującej się w szlacie wielkich pieców*

Zużel wielkopiecowy zawiera siarkę w ilości 1—2%. Już dawno Diehl zainicjował wykorzystanie siarki ze szlaki w postaci dwutlenku siarki, który otrzymywał przez wdmuchiwanie powietrza do wanny z żużlem. Gaz ten może być przerabiany na kwas siarkowy, siarczan itp. Siarka w żużlu występuje w postaci siarczku wapnia, schemat przebiegu procesu przejścia w dwutlenek siarki jest następujący:



Przy niedostatecznej ilości powietrza siarka ulatnia się razem z gazami, przy dobrze prowadzonym procesie zawartości dwutlenku siarki w gazie winna wynosić 5—6%.

Diehl stwierdził, że można podnieść ilość dwutlenku siarki, jeżeli do stopionej szlaki wprowadzać siarczan wapnia w postaci anhydrytu. W tym wypadku siarka z siarczanu wapnia przechodzi w dwutlenek siarki, a powstający tlenek wapnia rozpuszcza się w metakrzemianie wapnia:



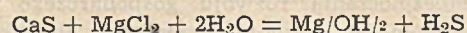
Zużel wzbogacony wapieniem ma wysokie właściwości hydrauliczne i nadaje się po granulacji bardzo dobrze do produkcji cementu hutniczego. Każda tona anhydrytu daje 1/2 tony dwutlenku siarki niezależnie od siarki uzyskiwanej z żużla. W czasie pierwszej wojny stosowano anhydryt i żużel wielkopiecowy na hucie Oberhausen do produkcji siarczynu sodowego. Wykorzystywanie dwutlenku siarki, względnie siarki nie wymaga skomplikowanej aparatury i specjalnego doprowadzenia ciepła ponieważ temperatura szlaki wyciekającej z pieców wynosi od 1.550 do 1.600°C. Wadą metody jest to, że otrzymywanie dwutlenku siarki zależy od cyklicznej operacji spuszczenia szlaki z pieca, co powoduje nierównomierność dopływu gazu z wanny.

W wielkiej hucie, gdzie istnieje bateria pieców i możliwość skoordynowania odpuszczania szlaki i odprowadzania gazu, osiąga się równomierność i ciągłość dopływu dwutlenku siarki przez zestawienie buforowego aparatu absorpcyjnego z węglem aktywnym.

*Otrzymywanie siarki z gipsu i anhydrytu*

Z lat pierwszej wojny znane są różne metody otrzymywania siarki z gipsu lub anhydrytu z dodatkiem

wapnia poprzez redukcję siarczanu do siarczku przy pomocy węgla, gazu generatorowego lub metanu, z późniejszym rozkładem siarczku wapnia na siarkowodor i tlenek, względnie wodorotlenek wapniowy. Na szczególną uwagę zasługują metody zastosowane na skalę fabryczną w Niemczech. Według tych metod redukuje się siarczan wapnia w temperaturze około 1.000°C węglem w piecach obrotowych lub gazem w piecach szybowych. Siarczek wapnia przerabia się według metody Schaffnera i Hellwiga. Według tego sposobu rozkłada się siarczek wapnia odpadowym ługiem otrzymanym przy produkcji soli potasowych zawierających przede wszystkim chlorek magnezu:



Siarkowodor zaczyna się wydzielać już przy 70°C lecz praktycznie proces przeprowadza się w temperaturze wrzenia w kotłach żelaznych z mieszczałami. Siarkowodor ochładza się i zbiera w gazometrach buforowych, po czym miesza z odpowiednią ilością powietrza i spala w piecach Claussa na kontakcie boksytowym do siarki. Otrzymuje się siarkę bardzo czystą. Otrzymywany jako pozostałość wodorotlenek magnezu może być przerabiany np. na tlenek magnezu do celów budowlanych (cement Sorella).

Metoda ta jest bardzo prosta, pewna oraz technologicznie łatwa i opanowana. Wydaje się ona szczególnie korzystna tam, gdzie obok soli potasu, przy których przerobie otrzymuje się duże ilości chlorku i siarczanu magnezu, występują duże złoża anhydrytu.

Przez zbudowanie kombinatu, w którym kopalny anhydryt wraz z odpadkowym chlorkiem magnezu przerabiałoby się na siarkę, tlenek magnezu i ewentualnie chlorek wapnia, można wykorzystać pod względem ekonomicznym całe złoża nie marnując nic w postaci tzw. bezużytecznych, kłopotliwych odpadów.

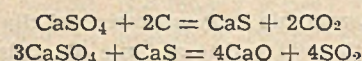
Odpadkowy, kizeryt z eksploatacji soli potasowych można przerabiać przez stapianie z apatytem wg opracowanej w NRD metody na wysokowartościowy nawóz fosforowy bez zużywania sody (tzw. Glühphosphat).

Najbardziej znaną w literaturze i jedyną wprowadzoną u nas do przemysłu jest metoda uzyskania siarki z anhydrytu lub gipsu przy produkcji kwasu siarkowego i ewentualnie cementu.

Metoda ta stosowana w Wizowie polega na spiekaniu w piecu obrotowym anhydrytu zmielonego z koksem i ew. dodatkami kwaśnymi zawierającymi krzemionkę, tlenek glinu, tlenek żelaza. Metody te były przedmiotem badań w wielu krajach (a między innymi w Polsce — grupa prof. Zawadzkiego) i były już wielokrotnie opisywane.

Tutaj podam tylko momenty nowe, które wynikały z doświadczeń produkcyjnych w Wizowie i z ostatnich badań.

Fabryki kwasu siarkowego z anhydrytu przed drugą wojną miały tak poważne trudności, że praktycznie nie były uruchomione. Trudności te polegały przede wszystkim na wąskich granicach składu chemicznego wsadu (stosunek siarczanu wapnia do węgla) oraz atmosfery, przy której reakcja zachodzi z grubszą według wzoru:



Wiele lat trwało fałszywe mniemanie, że stosunek między siarczanem wapnia a węglem powinien wynosić 1:1.

Prowadzenie procesów w warunkach silnie utleniających prowadziło do pozostawania w produkcie siarczanu wapnia, a w zbyt redukujących — siarczku wapnia. Szczególnie w pierwszym wypadku powstają łatwotopliwe eutektyki, co doprowadza do zaklejenia pieców, a nawet do otrzymywania łatwopłynnej lawy.

Dążenia (ze względów ekonomicznych) do otrzymywania wraz z kwasem siarkowym dobrego klinkru cementowego pociąga za sobą konieczność zapobiegania występowaniu większych ilości siarczanu i siarczku wapnia w klinkrze. Właściwy przewrót w przemysłowym opanowaniu metody, wywołały ulepszenia zastosowane w wybudowanej podczas drugiej wojny fabryce w W olfen. Szczególne znaczenie ma zastosowanie dmuchawy wtórnej powietrza obracającej się razem z piecem, która doprowadza powietrze wtórne na tym odcinku pieca, gdzie temperatura wynosi około 800°C.

Ostatnio okazało się, że piec obrotowy osiąga przy dwuskładnikowym namiarze projektowaną zdolność produkcyjną i są dane, że po dłuższej praktyce będzie je można przekroczyć. Te doświadczenia zaprzeczają rozpowszechnionemu do niedawna przekonaniu, że proces oparty na dwuskładnikowym namiarze bez składników kwaśnych jest niemożliwy do przemysłowego przeprowadzenia.

Dzięki temu realne stały się w naszych warunkach sugestie uczonych radzieckich powiązania procesu otrzymywania kwasu siarkowego z anhydrytu z wykorzystaniem bogatych w siarkę odpadów węglowych. Produkcja kwasu siarkowego z anhydrytu w porównaniu z produkcją z pirytów posiada obciążenia ze względu na endotermiczny charakter procesu i konieczność używania paliwa do redukcji i spalania. Straty te w metodzie analogicznej do wolfeńskiej wyrównuje uboczne otrzymywanie klinkru cementowego. Uczni radzieccy proponują użycie w charakterze czynnika redukującego i ewentualnie paliwa odpadów węglowych o dużej zawartości pirytu.

Poważne zagadnienie techniczne stanowi wymurówka pieca obrotowego. Stwierdzono, że jedynie cegła magnezytowa wytrzymuje korzystne działanie mieszaniny tlenku, siarczanu i siarczku wapnia w strefie wysokich temperatur. Przy zbyt krótkich wymurówkach magnezytowych nie można obciążać pieca, gdyż strefa wysokiej temperatury przesuwa się do szamoty, która ulega zniszczeniu w ciągu kilku dni. W Wolfen zastosowano w strefie średnich temperatur patent Reinholda-Dietzego polegający na podziale gwiazdami szamotowymi przekroju pieca na trzy części dla zapewnienia wsadowi przesuwania się po linii spiralnej. Wpływało to na podwyższenie produkcji i oszczędność paliwa.

U nas nie udało się rozwiązać konstrukcyjnie przegród zdolnych do trwałego ruchu.

Dobranie najkorzystniejszych komponentów kwaśnych do wsadów z anhydrytem lub gipsem musi się stać przedmiotem bardzo intensywnych badań naukowych.

Poza gliną w szeregu doświadczeń wykazano możliwość używania łupków w takim stosunku aby zawarty w nich węgiel odpowiadał koniecznej ilości czynnika redukującego.

W ten sposób można zestawić 2-składnikowy wsad i otrzymać klinkier o podwyższonej zawartości trójtlenku glinu.

Dla produkcji systemem suchym przy użyciu anhydrytu, jak to ma miejsce w Wizowie, bardziej celowe wydaje się przeprowadzić badania nad zużytkowaniem do wsadu tufów wulkanicznych. Ich skład chemiczny i struktura fizyczna pozwolą otrzymać dobry klinkier cementowy przy stosunkowo niskiej temperaturze wypalania. Przeprowadzenie tufów przez proces spiekania z siarczanem wapnia umożliwi wykorzystanie zawartego w nich potasu. Ponieważ tufy są bardzo kruche i miela się łatwo stanowią one dogodniejszy materiał niż np. glina, która wymaga bardzo trudnego wstępnego suszenia.

Gdyby badania potwierdziły przewidywania, byłby to proces bardzo ekonomiczny. Odnaczałby się on łatwością wsadu, wysoką koncentracją dwutlenku siarki, przy niższej temperaturze i mniejszym zużyciu paliwa oraz dawałby możliwość uzyskania cennych produktów ubocznych.

Istnieją podstawy do przewidywań, że wśród naszych łupków serycytowych powinny znaleźć się partie, w których skład chemiczny skały płonnej będzie odpowiednim dodatkiem dla anhydrytu do wsadu do pieca obrotowego.

Jeśli tak jest w istocie, to zużycie tych łupków mogłoby znacznie zintensyfikować proces, gdyż obok spalania pirytu zawartego w łupkach mielibyśmy reakcje skały płonnej z anhydrytem.

Zastosowanie pieca obrotowego nie wyczerpuje bynajmniej możliwości aparaturowego i fabrycznego rozwiązania produkcji siarkowej z anhydrytu czy gipsu. W Niemczech zbadano np. technologię produkowania siarki elementarnej przez wypalanie anhydrytu z koksem na piecu taśmowo-rusztowym.

Ponieważ w naszych fabrykach kwasu siarkowego mamy po przeprowadzonej rekonstrukcji duże rezerwy, których wykorzystanie ogranicza potencjał prężności pirytu, więc uzyskanie większych ilości taniej siarki pozwoliłoby bardzo poważnie podnieść produkcję kwasu siarkowego bez budowy nowych fabryk. Nie ulega wątpliwości, że z rozwojem badań naukowych i doświadczeń przemysłowych powstanie cały szereg nowych zagadnień i możliwości. Dla wyzyskania naszych ogromnych bogactw narodowych złóż gipsu i anhydrytu nieodzowne jest, ażeby jak największa ilość naszych naukowców zarówno na wyższych uczelniach, jak i w instytutach przemysłowych i na fabrykach zajęła się szczegółowym badaniem surowców i rozpracowaniem teoretycznych i technologicznych zagadnień związanych z produkcją siarki i kwasu siarkowego z powyższych surowców oraz zastępowaniem przez te surowce kwasu siarkowego w produkcji nawozów sztucznych i innych produktów.

W ten sposób nauka polska przyczyni się na bardzo ważnym odcinku do ugruntowania suwerenności i dalszego rozwoju naszej Ludowej Ojczyzny.

#### Literatura

1. E. Terres, Ztschr. f. ang. Chemie, 44, 356 (1931)
2. W. J. Müller, Ztschr. f. angew. Chemie, 39, 169 (1926)
3. J. Zawadzki i Z. Sobieraj, Przem. Chem., 18, 668 (1934)
4. Wasilewski, Zaleski, Kaczorowski i Bądryński, Przem. Chem., 18, 633 (1934)
5. P. P. Budnikow — Gips — 1933.
6. K. M. Malin — Technologie sierniej kisloty — Moskwa, 1950.

# Wartość nawozowa krajowego węgla brunatnego

Cz. II

T. Lityński, H. Jurkowska, Z. Pycela

W doświadczeniu wazonowym przeprowadzonym w warunkach kultur piaskowych z owsem, węgiel brunatny okazał się materiałem wpływającym nadzwyczaj korzystnie na rozwój i plon owsa. Działanie jego zaznaczało się w: 1) uzyskaniu wyższego plonu ziarna, 2) otrzymaniu korzystniejszego stosunku plonu ziarna do plonu słomy, 3) polepszeniu jakości ziarna odnośnie zawartości w nim skrobi, 4) korzystniejszym rozdzieleniu azotu i składników popiołu. Wyniki pracy zachęcają do dalszych doświadczeń, gdyż w węglu brunatnym rolnictwo znajduje zapewne cenny i tani środek nawozowy podnoszący na glebach lekkich wydajnie plony naszych roślin uprawnych, bez uciekania się do stosowania zwiększonych dawek nawożenia mineralnego.

Вегетационный опыт с овсом на песке показал, что бурый уголь хорошо влияет на рост и урожай овса. Его действие состоит в повышенном урожае зерна и соломы, в более выгодном отношении урожая зерна к урожаю соломы, в обогащении зерна крахмалом, в более экономическом распределении азота и минеральных солей. Результат этой работы поощряет к дальнейшим исследованиям, так как наше сельское хозяйство может в буром угле найти ценное и дешевое удобрительное средство, способствующее повышению урожая на песчаной почве без употребления излишнего количества минеральных удобрений.

In a pot experiment with oats on sand cultures brown coal produced very advantageous effects on the growth and crop of oats. Its action consisted in: 1) an increase of the crop of grain, 2. a better ratio of grain to straw, 3. an improvement of the grain quality as regards the content of starch, 4. a better distribution of nitrogen and ash constituents. These results encourage further experiments, as agriculture may find in the brown coal a valuable and cheap fertiliser, which will increase the crop on light soils without necessitating the increase of the doses of mineral fertilisers.

## Wprowadzenie

W doświadczeniach przeprowadzanych przez nas z kropidlakiem (*Aspergillus niger*) węgiel brunatny z Konina wykazał silne działanie stymulujące i antytoksyczne (1). Uzyskane wyniki zachęcały do podjęcia doświadczeń z roślinami wyższymi. Toteż w r. 1951 przystąpiliśmy do doświadczeń wazonowych z owsem w warunkach kultur piaskowych. Owies rósł zatem w czystym piasku zaprawionym pożywką zawierającą wszystkie składniki potrzebne roślinie do życia z dodatkiem lub bez dodatku węgla brunatnego. Metoda kultur piaskowych wybrana została przez nas celowo. Chodziło nam bowiem o usunięcie z podłoża wszystkich czynników mogących pośrednio oddziaływać na rozwój rośliny, a więc materii organicznej, obecności mikroelementów itp. Czynniki te znajdujące się zazwyczaj w glebie zastąpić miał właśnie dodatek węgla. Prowadzone w takich warunkach doświadczenie mogło nam odpowiedzieć na pytanie, czy w jakim kierunku na rozwój, plon i jakość ziarna wpływa obecność węgla brunatnego.

## Opis i wyniki doświadczenia

Doświadczenie składało się z 5 serii, każda w 4 powtórzeniach. Wszystkie wazony wypełniono wypłukanym piaskiem rzeczonym w ilości 7 kg piasku na wazon. Do każdego z nich wprowadzono następnie pożywkę mineralną składającą się z 0,35 g N (w tym 0,7 g N w postaci  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , zaś 0,15 g N w postaci  $\text{NaNO}_3$ ), 0,5 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  (w postaci fosforanu dwuwapniowego), 0,8 g  $\text{K}_2\text{O}$  (w postaci  $\text{KCl}$ ), 1 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  oraz 0,05 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Seria I węgla brunatnego w ogóle nie otrzymała, do serii II dodano go w ilości 10 g, do III — 20 g, do IV — 40 g, do V — 80 g. Poza tym każda z serii zawierała jeden wazon nieobsiany. Razem więc doświadczenie obejmowało 25 wazonów. Tabela 1 przedstawia schemat doświadczenia.

Tabela 1.

Seria	Nr wazonów	Dawka węgla w g
I	1, 2, 3, 4	—
II	5, 6, 7, 8	10
III	9, 10, 11, 12	20
IV	13, 14, 15, 16	40
V	17, 18, 19, 20	80
	21, 22, 23, 24, 25	wazony nie obsiane, zawierające dawki węgla od 0 — 80 g

Tabela 2.

Nr serii	średnia waga ziarna z wazonu w g	średnia waga słomy z wazonu w g	plon w % serii bez węgla	
			ziarna	słomy
I	7,13	17,48	100	100
II	7,46	17,01	105	97
III	9,71	16,58	136	95
IV	10,19	15,83	143	91
V	11,50	14,78	161	85

Tabela 3.

Nr serii	długość rośliny w cm	długość wiechy w cm	ilość ziaren w jednej roślinie	waga 1000 ziaren w g
I	73	16	23	20
II	71	16	25	23
III	75	16	28	24
IV	77	15	25	29
V	79	15	27	34

Do doświadczenia użyto średnio-wczesnej odmiany owsa „Przebój I” o sile kiełkowania 96% i wadze tysiąca ziaren 31 g dając do każdego wazonu po 30 zia-



Tabela 4.

Seria	z i a r n o										s ł o m a			
	woda higroskop.		skrobia		tłuszcz		białko		popiół		białko		popiół	
	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g	%	g
I	9,7	0,7	49,3	3,5	3,8	0,3	17,5	1,2	4,2	0,3	8,9	1,6	11,8	2,1
II	9,5	0,7	52,3	3,9	3,9	0,3	16,3	1,2	4,4	0,3	8,8	1,5	13,3	2,3
III	9,7	0,9	60,6	5,9	3,2	0,3	16,7	1,6	3,6	0,3	6,4	1,1	11,6	1,9
IV	9,7	1,0	63,3	6,5	3,8	0,4	18,1	1,8	3,3	0,3	5,6	0,9	9,9	1,6
V	9,7	1,1	64,4	7,4	3,2	0,4	18,1	2,1	3,3	0,4	4,9	0,7	9,1	1,3

ren. Po wzejściu owsa usunięto słabsze roślinki pozostawiając w każdym wazonie po 15 roślin. Aby zapewnić wszystkim roślinom jednakowe warunki świetlne, przesuwno codziennie wazon na wózkach według ustalonego schematu krążenia. Wilgotność piasku w ciągu wegetacji utrzymywano w wysokości 60% maksymalnej pojemności wodnej.

Podczas wegetacji nie zauważono większych różnic pomiędzy poszczególnymi seriami. Rośliny serii IV i V (z dużą dawką węgla) były wprawdzie wyższe i jędrniejsze, jednakże wyglądem swym nie wiele różniły się od serii pozostałych (z małą dawką oraz bez węgla). Okres wegetacji trwał 13 tygodni. Po zebraniu i wysuszeniu roślin dokonano pomiarów morfologicznych i oznaczono wagę plonu. Tabela 2 przedstawia wagę plonów ziarna i słomy w gramach na wazon oraz w procentach plonu serii bez węgla, zaś wykres 1 ilustruje wpływ wzrastających dawek węgla na plon ziarna i słomy w sposób graficzny.

Liczby charakteryzujące cechy morfologiczne roślin zebrane są w tabeli 3

Tabela 5.

Nr serii	ilości N w g pobrane przez owies z jednego wazonu		
	w całym plonie części nadziem.	w ziarnie	w słomie
I	0,45	0,20	0,25
II	0,43	0,19	0,24
III	0,43	0,26	0,17
IV	0,44	0,30	0,14
V	0,45	0,33	0,12

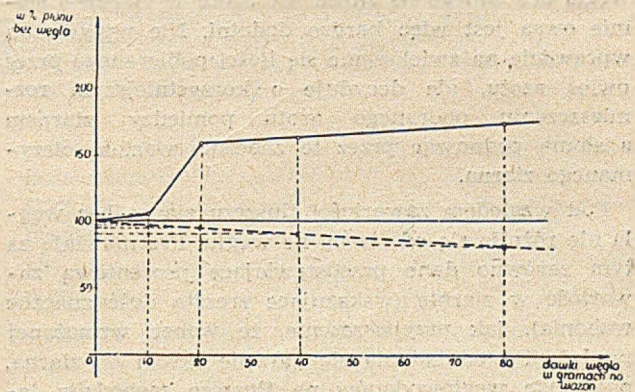
Tabela 4 podaje dane dotyczące składu chemicznego ziarna i słomy, a mianowicie zawartość wody higroskopowej, skrobi, tłuszczu, białka surowego i surowego popiołu, zaś tabela 5 ilości pobranego przez rośliny azotu.

#### Dyskusja wyników i wnioski

Jak to wynika z danych zebranych w tabeli 2 oraz na wykresie 1 węgiel brunatny działał zupełnie wyraźnie na zwyczaję plonu ziarna, obniżając jednocześnie plon słomy. Na skutek tego stosunek wyprodukowanego przez owies ziarna do wytworzonej słomy ulegał silnemu zacieśnieniu, wzrastając stopniowo od 1/2,45 do 1/1,28. Jest to objaw szczególnie korzystny, gdyż przy uprawie owsa, jak i zbóż w ogóle, chodzi nam przeciwko o uzyskanie możliwie największej ilości ziarna. Wydaje się nam przeto, że węgiel brunatny stanowić może cenny i tani materiał przy pomocy którego w odpowiednich warunkach bez zwiększenia podstawowego nawożenia mineralnego możemy pod-

nieść wydajność plonu owsa (a zapewne i innych roślin kłosowych) ok. 1 1/2 -krotnie.

Wykres 1.



Wzrost plonu ziarna jest wynikiem zarówno zwiększenia się ilości ziaren, jak wagi pojedynczego ziarna (jak to widać z danych zebranych w tabeli 3.) Zwłaszcza ten ostatni czynnik (tj. ciężar pojedynczego ziarna) decydująco zaważył na ogólnym plonie. Ziarno na węglu było zatem pełniejsze od ziarna roślin



wyrosłych bez węgla. Waga jego już przy średnio dużej dawce węgla była półtorakrotnie większa od wagi ziarna z wazonów kontrolnych. Dowodzi to, że węgiel brunatny wpływał w znacznie silniejszym stopniu na odkładanie się materiałów zapasowych w ziarnie, aniżeli na ilość formujących się ziaren.

O wzroście ciężaru ziarna decydowała przede wszystkim ilość wytwarzanej i odkładanej skrobi, której w ziarnie na węglu było wyraźnie więcej aniżeli w ziarnie roślin kontrolnych. Jak to bowiem widać z danych zebranych w tabeli 4 procentowa zawartość skrobi w ziarnie wzrasta od 49 do 63% przy średnio dużej dawce węgla. Wynika stąd, że węgiel brunatny korzystnie wpływał na produkcję skrobi.

Ziarno na węglu było jednak nie tylko zasobniejsze w skrobię, ale i w białko, podczas gdy w słomie stosunki miały się przeciwnie, jak o tym świadczą liczby zamieszczone w tabeli 4 i 5. Dowodzą one, że owies niezależnie od tego czy rósł na węglu, czy bez niego pobierał z podłoża jednakowe ilości azotu. Były one jednak korzystniej przerabiane i odkładane w obecności węgla. Gdy bowiem stosunek odłożonego azotu w ziarnie i słomie u roślin kontrolnych był niemal równy jedności, w roślinach na węglu przesuwał się on wyraźnie na korzyść ziarna stanowiąc dla średnio dużej dawki węgla wartość prawie dwukrotnie większą. Wynikiem tego był wzrost procentowej zawartości białka w ziarnie przy jednoczesnym i to dość znacznym jego spadku w słomie. Wpływ węgla brunatnego na zawartość azotu w ziarnie i słomie owsa jest więc bardzo dodatni. Nie wpływa on wprawdzie na zwiększenie się ilości pobieranego przez owies azotu, ale decyduje o korzystniejszym roznieśczeniu pobranego azotu pomiędzy ziarnem a słomą podnosząc przez to znacznie wartość otrzymanego ziarna.

Pod względem zawartości tłuszczu ziarno bez węgla nie różniło się od ziarna na węglu. Przemawiają za tym zarówno dane przedstawiające procentową zawartość w ziarnie (wskazujące zresztą dość znaczne wahania), jak przypuszczenie, że wobec wzmoczonej produkcji i odkładania się głównie skrobi do ziarna, przeróbka węglowodanów na tłuszcze zachodziła jednakowo we wszystkich roślinach.

Równoległe ze wzrostem zawartości białka, a przede wszystkim skrobi, obserwować się daje spadek ilości składników popiołu i to zarówno w ziarnie, jak w słomie. Węgiel wpływał więc na tworzenie się ziarna uboższego w popiół. Było to następstwem nie tyle może słabszego pobierania składników mineralnych, ile wynikiem produkcji dorodniejszego ziarna. Ogólna ilość popiołu zarówno w ziarnie roślin uprawianych z dodatkiem węgla, jak i bez niego była prawie jednaka, jednakże wobec różnego ciężaru ziarna w procentowej zawartości popiołu zaznaczyć się musiały wyraźne różnice. Również i słoma roślin wyrosłych na węglu była mniej w popiół zasobna. Jednakże rozmieszczanie się składników mineralnych pomiędzy ziarno i słomę było korzystniejsze w obecności węgla, tzn. stosunkowo więcej popiołu odkładało się do ziarna niż do słomy. Gdy bowiem stosunek ten w seriach bez węgla wyrażał się jak 1:7 na korzyść słomy, w serii na średnio dużej dawce węgla przedstawiał się jak 1:5, a na dużej dawce węgla

jak 1:3. Węgiel brunatny i pod tym względem wpływał więc dodatnio zatrzymując względnie większe ilości składników popiołu w bardziej cennym organie, tj. w ziarnie.

Jak z tego wynika, węgiel brunatny pod każdym względem oddziaływał korzystnie na plon i jakość owsa. Wyjaśnienie tego zjawiska nie jest jednak proste. Węgiel brunatny oddziaływać bowiem może na lepszy rozwój rośliny zarówno na drodze bezpośredniej, jak i pośredniej. Bezpośrednio wpływać on może dzięki zawartości pewnych substancji natury humusowej, których rola w procesie odżywiania się roślin, jakkolwiek nie jest nam dokładnie znana, doowiedziona została przez szereg badaczy (2, 3). Poza tym zawierać może węgiel brunatny również pewne pierwiastki śladowe, których rola jako elementów niezbędnych do życia roślinom została stwierdzona ponad wszelką wątpliwość. Pośrednio zaś oddziaływać on może korzystnie dzięki swoim silnym własnościom sorpcyjnym i regulującym (5) oraz sprzyjając rozwojowi właściwej mikroflory glebowej, której rola w procesie odżywiania się roślin wyższych wydaje się szczególnie doniosła (4).

Trudno jest odpowiedzieć, któremu z tych czynników przypisać należy korzystne działanie węgla brunatnego jako pomocniczego środka nawozowego. Jednakże fakt, że przy jego pomocy bez uciekania się do podnoszenia dawek nawożenia mineralnego można nie tylko znacznie podnieść plon owsa, ale również poprawić jakość uzyskiwanego ziarna, zasługuje na szczególną uwagę i zachęca do przeprowadzania z tym taniem i znajdującym się w naszym kraju w ilościach olbrzymich surowcem węglowym, dalszych doświadczeń z różnymi roślinami zarówno w warunkach wazonowych, jak polowych. Korzystnego działania węgla brunatnego oczekiwać zaś należy zwłaszcza tam, gdzie gleba posiada mało próchnicy, względnie gdzie jej własności sorpcyjne są słabe, a więc na glebach lekkich, piaszczystych.

#### Literatura

1. T. Lityński i H. Jurkowska. Przemysł Chemiczny, (31) 8, 13 (1952)
2. R. Lieske. Z. f. angew. Chemie 45, 121, 1932.
3. B. Niklewski i J. Wojciechowski. Act. Soc. Bot. Pol. 15, 61, 111, 1938 i 18, 65 1947
4. W. Williams. Gleboznawstwo — Podstawy Rolnictwa. 1950.
5. P. Własiuk, Agrobiologia 5, 1949).

*Młodzi technicy. nauczyciele, naukowcy!*

*Upowszechniajcie zdobycze nauki,  
wychowujcie młodzież w duchu socjalizmu!*

# Przyrządy do automatycznej analizy gazów w przemyśle chemicznym

L. Leśniewicz

Podano przegląd współczesnych metod automatycznej analizy gazów w przemyśle chemicznym. Podkreślono związek automatycznej regulacji procesów technologicznych z automatyczną kontrolą w ogóle, a automatyczną analizą gazów w szczególności. Omówiono główne typy chemicznych i fizycznych analizatorów gazów, ich zakres pomiarów i zastosowanie.

Обзор современных методов автоматического анализа газов в химической промышленности. Подчеркнута связь между автоматическим регулированием технологических процессов, автоматическим анализом вообще и автоматическим анализом газов в особенности. Рассмотрены главные виды химических и физических анализаторов газов, их измерительный предел и применение.

A survey of modern methods of automatic gas analysis in chemical industry is given. The connection of the automatic regulation of technological processes with the automatic control in general and especially with the automatic gas analysis has been emphasized. Principal types of chemical and physical gas analysers, the range of their measurements and their application have been discussed.

## I. Wstęp

Zagadnienie *automatycznej* analizy gazów posiada charakter nieco odrębny na tle szerszego problemu kontroli analitycznej w przemyśle chemicznym. W miarę szybkiego rozwoju przemysłu chemicznego opartego na przeróbce gazów lub przemysłu z nią związanego (synteza amoniaku, metanolu, paliw syntetycznych), metody klasycznej analizy chemicznej nie wystarczały już do kontroli ruchu. Jednocześnie w wielu gałęziach przemysłu, przede wszystkim w energetyce, przemyśle maszynowym i metalurgicznym zaczęto wprowadzać automatyczną regulację procesów produkcyjnych. Zagadnienie to jest obecnie aktualne również w przemyśle chemicznym. Sprzęgnięcie przyrządów regulujących z przyrządami kontrolnymi spowodowało wysunięcie nowych zadań pod adresem tych ostatnich. Tam, gdzie regulacja procesu technologicznego związana jest z kontrolą jakości gazu, wynika konieczność szybkiego i ciągłego wykonywania analiz różnorodnych mieszanin gazowych, aby czas od chwili określenia składu gazu do impulsu mechanizmu regulującego był przy tym jak najkrótszy. Zadania te mają spełniać automatyczne przyrządy do analizy gazów. Współczesne automatyczne analizatory gazów można podzielić na dwie zasadnicze grupy:

1. analizatory chemiczne oparta na pochłanianiu składników gazowej mieszaniny za pomocą takich czy innych chemikaliów reagujących z danym składnikiem mieszaniny,
2. analizatory fizyczne działające na zasadzie porównania fizycznych własności gazowej mieszaniny z własnościami innego gazu, najczęściej powietrza.

W ciągu dłuższego czasu stosowano w przemyśle prawie wyłącznie analizatory chemiczne. Wprowadzono wskutek konieczności kontroli pracy kotłowni do oznaczania zawartości dwutlenku węgla w gazach spalinowych. Jednakże zadania związane z automatyczną regulacją procesów mogły być rozwiązane jedynie na drodze ulepszenia analizatorów fizycznych i w tym kierunku idą tendencje rozwojowe automatycznej analizy gazów. Istnieje wiele typów analizatorów

zarówno chemicznych, jak i fizycznych. Krótki przegląd zasadniczych schematów automatycznych analizatorów gazowych powinien zorientować w zasadach działania aparatów, zakresie pomiarowym i zastosowaniu oraz ewentualnie dopomóc w wyborze odpowiedniego przyrządu na podstawie danych katalogowych.

Zakres artykułu jest ograniczony do *automatycznych* analizatorów gazowych. Z tego względu takie przyrządy, nawet stosowane w praktyce, które jednak nie są samoczynne, i wymagają dodatkowej obsługi przy wykonaniu analizy, nie będą na tym miejscu bliżej omawiane.

## II. Analizatory chemiczne

Niezależnie od formy konstrukcyjnej każdy analizator chemiczny składa się z urządzenia zasilającego, miernika objętości, urządzenia analizującego, elementu pomiarowego, mechanizmu piszącego i urządzenia do przedmuchiwania przewodów aparatu. Sposób pracy analizatorów chemicznych jest w zasadzie jednakowy: badany gaz zasysa się periodycznie (co 2—3 min.) w ściśle określonej objętości (100—200 ml) do biurety miarowej za pomocą urządzenia zasilającego. Wskutek ciśnienia wywieranego przez zamykającą ciecz (najczęściej rtęć), dzięki dalszemu działaniu urządzenia zasilającego gaz zostaje wyparty z miernika objętości do naczynia absorpcyjnego, względnie do pieca do spalań. Wskutek absorpcji składnika objętość gazu zmniejsza się; gaz przechodzi do miernika objętości, typu dzwonowego lub pływakowego, w którym oznacza się objętość pozostałego gazu. Ruch pływaka lub dzwona rejestruje mechanizm samopiszący w postaci ciągłej krzywej lub wykresu kreskowego. Wskazania mogą być również przekazywane na odległość na inny przyrząd przy pomocy przekaźnika, którego działanie polega na zmianach oporu elektrycznego w zależności od położenia pływaka.

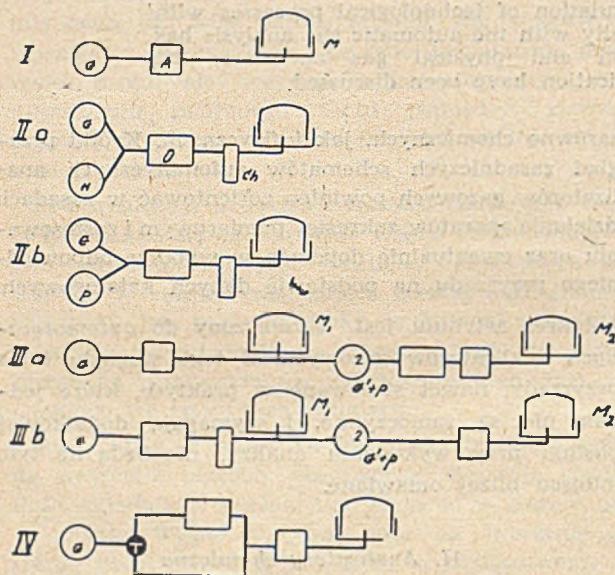
W miejsce zmian objętości (co stanowi istotę metody wolumetrycznej) dogodniej jest niekiedy oznaczać zmiany ciśnienia w wyniku adsorpcji składnika gazu (metoda manometryczna). Istnieje szereg róż-

nych typów analizatorów chemicznych, opartych na pierwszej lub drugiej metodzie.

Aby zaoszczędzić przytaczania szeregu przykładów, można dokonać pewnej schematyzacji aparatów; jeżeli oznaczyć symbolami:

- G — próbkę gazu pobranego do analizy,  
 H<sub>2</sub> — wodór — jako gaz pomocniczy,  
 P — powietrze „ „ „  
 A — absorber,  
 O — piec do spalania gazu,  
 Ch — chłodniczkę,  
 M — urządzenie do mierzenia objętości

to poniższy schemat da pojęcie o różnych typach automatów do analizy gazów stosowanych w przemyśle (6):



Rys. 1.

Uprozczone schematy analizatorów chemicznych.

Schemat I — oznacza aparat najstarszego typu do oznaczania CO<sub>2</sub> w gazach spalinowych (pochłanianie w ługu potasowym).

Schemat II-a: stanowi układ aparatu do oznaczania tlenu przez spalanie w piecu elektrycznym wobec wodoru. Utworzona para wodna skrapla się w chłodnicy Ch.

Schemat II-b: ten sam układ dla oznaczania H<sub>2</sub>. Jako gaz pomocniczy do spalania stosuje się powietrze.

Schemat III-a: jest kombinacją I i II i charakterystyczny jest dla aparatu do oznaczania CO<sub>2</sub> i (CO + H<sub>2</sub>) w mieszaninie gazów. Bieg gazów aż do zbiornika M<sub>1</sub> jest jak w I. Pozostałość po usunięciu CO<sub>2</sub> zassana jest do zbiornika 2 i uzupełniona powietrzem do pierwotnej objętości G. Mieszaninę spala się w piecu elektrycznym O, w naczyniu absorpcyjnym usuwa się CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O, a objętość pozostałej ilości gazów oznacza się w mierniku M<sub>2</sub>. Zakres pomiaru CO i H<sub>2</sub> jest zależny od poprzedniej zawartości CO<sub>2</sub>, gdyż powietrza dodaje się tylko tyle, ile poprzednio ubyło CO<sub>2</sub>.

Schemat III-b: przedstawia aparat do oddzielnego oznaczania CO i H<sub>2</sub>. Mieszaninę gazów spala się

w piecu O i chłodzi określając kontrakcję. Gazy z M<sub>1</sub> przesysa się do 2 i uzupełnia powietrzem do objętości pierwotnej G, a następnie usuwa CO<sub>2</sub> (ze spalania CO) w A, i ponownie oznacza się kontrakcję w mierniku M<sub>2</sub>.

Schemat IV: przedstawia analizator na CO<sub>2</sub> i (CO + H<sub>2</sub>) lecz różni się zasadniczo od poprzednich tym, że CO<sub>2</sub> oznacza się z jednej próbki gazu, (CO + M<sub>2</sub>) z drugiej. Jest to aparat typu „Mono-Duplex”. Przyłączenie kranu trójdrożnego

Tabela 1

Oznacznik składnik	Czynnik absorpcyjny	Zakres pomiarowy	Oznaczenia
NH <sub>3</sub>	kwas siarkowy o gęstości 1,27	0—20% NH <sub>3</sub> 0—30 „ 0—40 „	GA—21/23—212
SO <sub>2</sub>	kwaśny roztwór dwuchromianu potasu	0—20% SO <sub>2</sub>	GS—2R—212
CO <sub>2</sub>	ług potasowy	0—20% CO <sub>2</sub> 0—40 „	
Cl <sub>2</sub>	„ „	0—60% Cl <sub>2</sub>	GCh—20/21—212
HCl	„ „	40—100 „ 0—60% HCl	GChW—10/11—212
O <sub>2</sub>	—	0—4 % O <sub>2</sub> 0—8 „ 0—10 „ 0—12 „ 0—20 „	GK—20—202
H <sub>2</sub>	—	0—20 % H <sub>2</sub> 0—40 „ 40—80 „ 60—80 „ 90—100 „	
CO <sub>2</sub> , CO + H <sub>2</sub>	—	0—20% CO <sub>2</sub> 0—5% CO+H <sub>2</sub> lub 0—40% CO <sub>2</sub> 0—5% CO+H <sub>2</sub>	GD—3 GD—40/42—253

go raz na absorber, raz na piec następuje automatycznie.

Aparat ten w pewien sposób zmodyfikowany może być przystosowany do oznaczania CO<sub>2</sub> oraz (CO + CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>).

Tabela 1 podaje zakresy pomiarowe typowych gazoanalizatorów produkcji radzieckiej (1,2).

Zastosowanie rtęci jako cieczy odcinającej zapewnia przy starannej obsłudze bardzo dokładne wyniki.

W aparatach do oznaczania chloru i chlorowodoru stosuje się jako ciecz odcinającą stężony kwas siarkowy.

Wszystkie chemiczne analizatory pracują periodycznie, cyklicznie, wykonując do 30 oznaczeń na godzinę.

### III Analizatory fizyczne

Działanie analizatorów fizycznych polega na oznaczaniu takich własności gazów, jak np. ciężar właściwy, lepkość, przewodnictwo cieplne, współczynnik załamania światła. Własność fizyczna  $\epsilon$ , która jest podstawą dla określenia składu gazu, powinna w

zasadzie być addytywną, tj. dla mieszaniny gazów winno być spełnione równanie:

$$\epsilon_m = \frac{p_1}{100} \epsilon_1 + \frac{p_2}{100} \epsilon_2 + \frac{p_3}{100} \epsilon_3 + \dots,$$

gdzie:

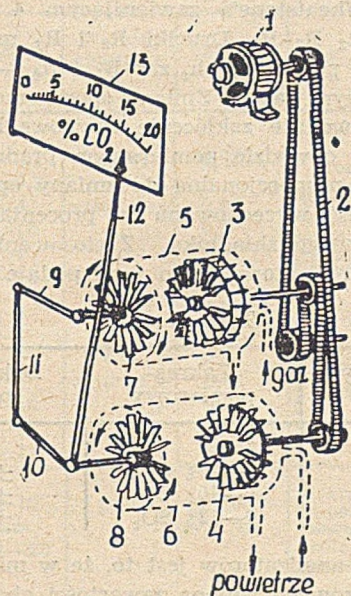
$\epsilon_m$  = wielkość wybranej własności fizycznej, odpowiednio dla mieszaniny i składników  
 $P$  = %-wa zawartość poszczególnych składników w gazowej mieszaninie.

Z równania tego wynika, że ściśle biorąc fizyczne metody stosuje się tylko do mieszanin dwuskładnikowych, gdyż już dla mieszaniny 3-składnikowej mamy układ 2 równań z 3-ma niewiadomymi:

$$\epsilon_m = \frac{p_1}{100} \epsilon_1 + \frac{p_2}{100} \epsilon_2 + \frac{p_3}{100} \epsilon_3$$

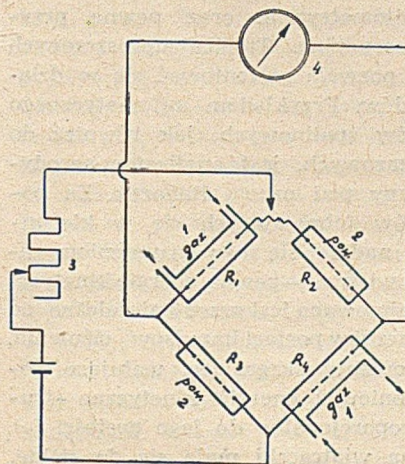
$$p_1 + p_2 + p_3 = 100.$$

Układ ten możemy rozwiązać, gdy  $\epsilon_2 = \epsilon_3$ , albo gdy możemy je przyjąć za równe bez wprowadzenia znacznego błędu. Zazwyczaj przy analizie mieszaniny trójskładnikowej należy zastosować metodę kombinowaną np. usuwając jeden ze składników ga-



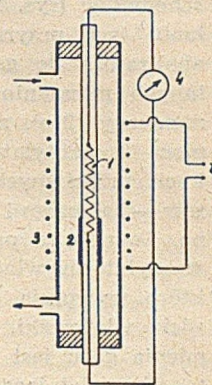
Rys. 2a

Schemat analizatora Terodynamicznego: 1 - silnik elektryczny, 2 - napęd wentylatorów, 3, 4 - wentylatorki, 5, 6 - komory gazowa i powietrzna, 7, 8 - wiatraczki odbierające impulsy, 9, 10, 11 - mechanizm przegubowy.



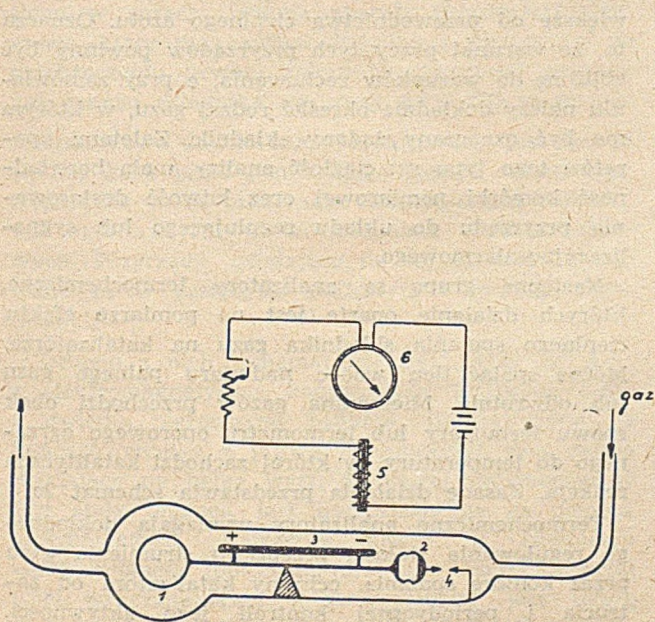
Rys. 2b

2b. Schemat analizatora termokonduktometrycznego: 1 - komory pomiarowe gazowe, 2 - komory pomiarowe powietrzne, 3 - reostat, 4 - galwanometr.



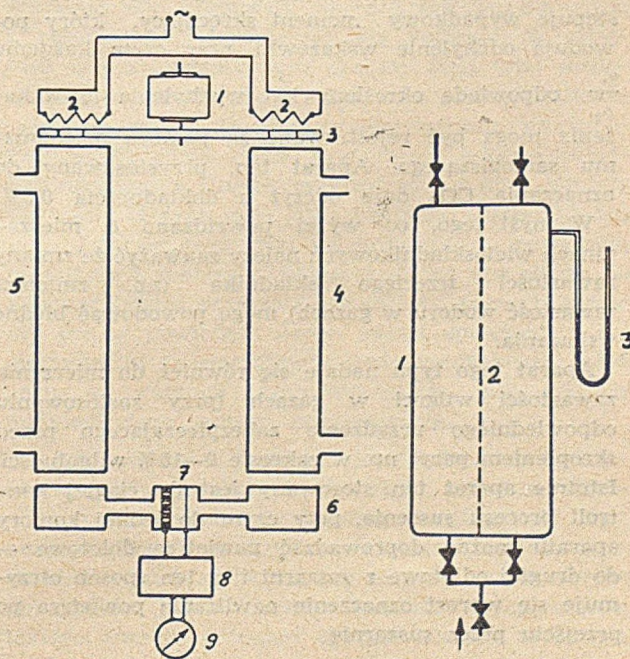
Rys. 2c

2c. Schemat analizatora termochemicznego: 1 - termoelement, 2 - katalizator spalania, 3 - uzwojenie grzejne, 4 - przyrząd wskazujący.



Rys. 2d.

Schemat „wagi gazowej” z elektromagnetyczną kompensacją: 1 - bańka kwarcowa, 2 - ciężarek równoważący, 3 - magnes stały, 4 - wskazówki belki wagi, 5 - elektromagnes, 6 - przyrząd wskazujący.



Rys. 2e

2e. Schemat analizatora URAS: 1 - silnik elektryczny, 2 - promienniki podczerwieni, 3 - tarcza wirująca, 4 - komora gazowa, 5 - komora powietrzna, 6 - odbieralnik impulsów, 7 - kondensator membranowy, 8 - wzmacniacz, 9 - przyrząd wskazujący.

2f. Schemat analizatora dyfuzyjnego: 1 - komórka pomiarowa, 2 - przegroda porowata, 3 - manometr.

zu przez absorpcję lub kombinując 2 różne wielkości (np. oznaczenie gęstości i lepkości itp.). Jak wyżej wspomniano, najczęściej stosuje się porównanie własności fizycznych gazowej mieszaniny z odpowiednią własnością innego gazu porównawczego, zwykle powietrza.

Automatyczne analizatory fizyczne pracują na różnorodnych zasadach. Będą tu omówione zasadniczo tylko przyrządy pracujące samoczynnie, które znalazły zastosowanie nie tylko w laboratorium, lecz przede wszystkim w ruchu. Mogą one być stosowane do kontroli lub wbudowane w układ automatycznej regulacji procesu. Należy do nich zaliczyć analizatory aerodynamiczne, termokonduktometryczne, termochemiczne, densitometryczne oraz pewne przyrządy optyczne i sorpcyjne. Tablica uproszczonych schematów (rys. 2) pozwala zorientować się w działaniu tych przyrządów. Przykładem automatycznego analizatora do gazów spalinowych, jak również do innych mieszanin gazowych, jest analizator aerodynamiczny (2, a), znany pod nazwą Ranarex. Za pomocą 2 wentylatorów (obracających się w kierunkach przeciwnych) nadaje się dwu strumieniom gazów — badanego i powietrza — pewną energię kinetyczną. Energia ta przejmowana jest przez 2 niezależne od wentylatorów wiatraczki w postaci impulsów ciśnienia, które wywołują momenty skręcające, usiłujące obrócić wiatraczki. Ponieważ energia kinetyczna strumienia gazu jest proporcjonalna do jego gęstości ( $\rho$ ), to siły działające na wiatraczki mają się do siebie, jak stosunek gęstości gazu badanego i porównawczego

$\frac{\rho_1}{\rho_2}$  (zaniedbuje się tu b. mały wpływ lepkości).

Siły te mają kierunki przeciwne (przeciwne kierunki obrotu wentylatorów), a ponieważ wiatraczki połączone są przegubową dźwignią, to przy  $\rho_1 \neq \rho_2$  występuje wypadkowy moment skręcający, który powoduje odchylenie wskazówki, przy czym każdemu

$\frac{\rho_1}{\rho_2}$  odpowiada określony kąt wychylenia  $\alpha$ . Wskazania mogą być rejestrowane za pomocą mechanizmu samopiszącego. Aparat ten, przystosowany do oznaczania  $\text{CO}_2$  daje odczyt z dokładnością 0,5%.

W myśl tego, co wyżej powiedziano o mieszaninach wieloskładnikowych należy zauważyć że zmiany zawartości trzeciego składnika (np. zmienna zawartość wodoru w gazach) mogą powodować błędne wskazania.

Aparat tego typu nadaje się również do mierzenia zawartości wilgoci w gazach (przy zastosowaniu odpowiedniego urządzenia zabezpieczającego przed skropleniem pary) np. w zakresie 0—15% wilgotności. Istotnie aparat ten stosowany jest do ciągłej kontroli procesu suszenia, przy czym do jednej komory aparatu można doprowadzać powietrze dolotowe — do drugiej odlotowe z suszarni i w ten sposób otrzymuje się wprost oznaczenie nawilżenia powietrza po przejściu przez suszarnię.

Bardzo ważną grupę automatycznych analizatorów stanowią aparaty oparte na oznaczaniu wielkości proporcjonalnej do cieplnego przewodnictwa gazu (metoda termokonduktometryczna). Zasadę ich działania wyjaśnia schemat 2b. Jednakowe druciki platynowe, nagrzewane prądem elektrycznym do tej samej temperatury, umieszczone są w identycznych cylindrycznych komorach. Jeżeli środowisko gazowe

w komorach jest jednakowe, to warunki równowagi cieplnej obydwu drucików będą jednakowe. Jeżeli w jednej parze komór atmosfera gazowa będzie inna, pociągnie to za sobą zmianę równowagi cieplnej (wskutek zmienionego przewodnictwa cieplnego gazu od drucika do ścianki komory) i zmianę temperatury drucika Pt.

Wraz ze zmianą temperatury zmieni się jednak opór omowy drucika i to będzie miarą zmiany składu gazu. Układ elektryczny takiego analizatora jest mostkiem Wheatstone'a zawierającym 4 identyczne opory:  $R_1$   $R_2$   $R_3$   $R_4$ . Druciki  $R_2$  i  $R_3$  mieszczą się w komorach powietrznych, zaś  $R_1$  i  $R_4$  — w komorach z badanym gazem. Zmiana oporu omowego pary drucików powoduje zakłócenie równowagi mostka i powstanie w obwodzie pomiarowym prądu, wielkość którego jest proporcjonalna do zmiany oporu. Skala przyrządu jest wycechowana w procentach zawartości oznaczonego składnika. Zastosowanie i zakres pomiarowy analizatorów tego typu podaje tabelka 2;

Tabela 2

Oznaczany składnik	Zakres pomiarowy	Dokładność pomiaru
$\text{CO}_2$	0—20% $\text{CO}_2$	$\pm 0,5\%$
$\text{O}_2$	0—10% $\text{O}_2$	$\pm 0,5\%$
$\text{SO}_2$	0—12% $\text{SO}_2$	$\pm 0,5\%$

Wadą tych analizatorów jest to, że w mieszaninach wieloskładnikowych zmiana zawartości obcego składnika może spowodować błędy oznaczenia. Jeżeli np. aparat przystosowany jest do oznaczania  $\text{CO}_2$  w gazach spalinowych, to pojawienie się 1%  $\text{H}_2$  w gazach zniekształci całkowicie wskazania, gdyż przewodnictwo cieplne wodoru jest ok. siedem razy większe od przewodnictwa cieplnego azotu. Oznacza to, że warunki pracy tych przyrządów powinny być zbliżone do warunków cechowania, a przy zamówieniu należy dokładnie określić rodzaj gazu, w którym ma być oznaczany żądany składnik. Zaletami aparatów tego typu są: ciągłość analizy, mała bezwładność komórki pomiarowej oraz łatwość dostosowania przyrządu do układu regulującego lub sygnalizacyjno-alarmowego.

Następną grupą są analizatory termochemiczne, których działanie oparte jest na pomiarze efektu cieplnego spalania składnika gazu na katalizatorze. Można spalać tlen wobec nadmiaru palnego gazu lub odwrotnie. Mieszanina gazów przechodzi obok spawu termopary lub termometru oporowego ogrzanego do temperatury, w której zachodzi katalityczna reakcja. Zasadę działania przedstawia schemat 2c.

Termochemiczne analizatory wymagają dokładnego regulowania stałości przepływu strumienia gazu przez komorę spalania, ochrony katalizatora od zatrucia i periodycznej kontroli jego aktywności. Zakres stosowalności tych aparatów jest bardzo duży, co wynika stąd, że zamiast spalać tlen w pomocniczym gazie, możemy spalać odpowiednie gazy za pomocą pomocniczego tlenu. Aparaty tego typu nadają się do oznaczania tlenku węgla w gazach kominowych, elektrolitycznego wodoru, analizy mieszaniny wodoru i azotu w syntezie amoniaku, tlenu i azotu (w przemyśle ciekłego powietrza) oraz do analizy gazów z pieców pirytowych w przemyśle kwasu

siarkowego, analizy mieszanek powietrza z parami organicznych substancji, jak aceton, benzol, alkohol itd., do oznaczania CO i O<sub>2</sub> w gazach pieców cementowych i in.

Blizsze dane podaje tabela 3.

Tabela 3

Zestawienie charakterystyki niektórych automatycznych przyrządów do analizy gazów działających na zasadzie pomiaru efektu cieplnego

Oznacznik składnik	Zakres % obj.	w mieszaninie z	czułość % obj.	Zastosowanie	
CO	0—0,1	pow.	0,0004	Kontrola atmosfery pomieszczeń fabrycznych i laboratoryjnych na obecność palnego lub trującego składnika, analiza gazów technicznych	
H <sub>2</sub>	0—0,3	"	"		
CO+H <sub>2</sub>	0—4	miesz. gaz.	0,04		
"	0—10	"	0,1		
CO	0—4	"	0,04		
H <sub>2</sub>	0—20	"	0,2		
O <sub>2</sub>	0—1	H <sub>2</sub>	0,01		Analiza gazów techniczn.
O <sub>2</sub>	0—1	N <sub>2</sub>	0,01		
O <sub>2</sub>	0—1	CO	0,01		
H <sub>2</sub>	0—1	pow., O <sub>2</sub>	0,01		
NH <sub>3</sub>	0—10	" "	0,01		
H <sub>2</sub> S	0—1	" "	0,01		
CH <sub>4</sub>	0—1	" "	0,01		
benzyna benzen alkohol aceton	0—10 lub 10—20	pow.	0,05 g/m <sup>3</sup>	Określanie zawartości par organicznych w powietrzu oraz kontrola atmosfery na obecność gazów paln.	

Analizatory termochemiczne nadają się doskonale do określania zawartości gazów palnych, których jedną z najbardziej specyficznych własności jest ciepło spalania. Są również stosowane do oznaczania tlenu w gazach. Istnieją aparaty rejestrująco-alarmowe, które dają sygnał świetlny i dźwiękowy po przekroczeniu pewnej założonej zawartości granicznej danego składnika, np. przy 0,1% CO w gazach.

Stosunkowo dawno znany i stosowany jest sposób analizy gazu przez pomiar jego ciężaru właściwego. Nadaje się on do oznaczania zawartości par substancji ograniczonych w mieszaninach dwuskładnikowych. Przyrządy, działające na tej zasadzie, stosowane są w przemyśle naftowym i syntezy organicznej.

Jednym z nich (schemat 2d) jest „waga gazowa” z elektromagnetyczną kompensacją. Działanie belki z dwiema nierównymi bańkami (kwarcowymi) na końcach wynika z prawa Archimedesasa. Siła parcia działająca na belkę wagi, do której przymocowany jest stały magnes, jest kompensowana za pomocą elektromagnesu. Natężenie prądu w uzwojeniu elektromagnesu (potrzebne dla zrównoważenia belki wagi) wskazane przez miliamperomierz jest miarą zawartości składnika w gazie. Podaje ją bezpośrednio skala przyrządu w g/m<sup>3</sup>. Czulość przyrządu sięga 100 mg/m<sup>3</sup>, co stanowi 0,01%.

Zasadniczą wadą tych aparatów jest ich nieselektywność. Istnieje szereg innych przyrządów, które oparte są na pomiarze porównania ciśnienia hydrostatycznego dwóch jednakowych słupów gazu badanego i powietrza (np. analizator MEI produkcji radzieckiej (3) do oznaczania CO<sub>2</sub> w gazach).

Coraz większe zastosowanie do selektywnego oznaczania oddzielnych składników w wieloskładnikowych mieszaninach gazów znajdują ostatnio aparaty działające na zasadzie absorpcji promieni podczerwonych.

Efekt absorpcji promieni podporządkowuje się jednoznacznie określonej stężeniu, czy też ciśnieniu cząstkowemu oznaczanego składnika. Przykładem takiego przyrządu jest analizator samopiszący URAS (Ultrarotabsorptionschreiber) dla par i gazów (schemat 2e). Zasada działania przyrządu jest następująca: dwie wiązki promieni podczerwonych wysyłane przez promienniki przechodzą przez komory analizatora. Jedna z komór napełniona jest badanym gazem (4), druga porównawcza (5) najczęściej zawiera powietrze. Obydwie wiązki promieni przerywane są rytmicznie przez tarczę wirującą z otworami (3). Unika się przez to ogrzania ścianek komór (4 i 5). Komórki pomiarowe (6) są napełnione oznaczanym składnikiem mieszaniny gazowej i podzielone kondensatorem membranowym (7) reagującym na różnicę ciśnień między dwiema komórkami. Promieniowanie przechodzące przez rurę (4) jest osłabiane odpowiednio do zawartości absorbującego składnika gazu. Periodyczne ogrzewanie gazu w komórkach pomiarowych (6) powoduje rytmiczne różnice ciśnień, które wywołują zmianę pojemności kondensatora membranowego (7). Zmiany te zostają zamienione na wahania napięcia, wzmacnione i zarejestrowane przez przyrząd pomiarowy (9). Wskazania przyrządu są proporcjonalne do zawartości oznaczanego składnika w mieszaninie gazowej.

Aparat nadaje się do oznaczania CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> i węglowodorów oraz do pary wodnej. Ogólnie mówiąc, nadaje się do składników, których krzywe absorpcji nie pokrywają się z krzywymi dla gazu, z którym są zmieszane (tj. dla nośnika). W ostatnich czasach opracowano aparaty tego typu dostosowane do oznaczania 3 składników gazowej mieszaniny. Na drodze promieniowania zakłada się wówczas odpowiednie filtry zawierające kolejne składniki mieszaniny. Czulość przyrządów jest duża, istnieją np. takie, których cała skala obejmuje 0,05% CO lub CH<sub>4</sub>. Aparaty tego typu są stosowane w przemyśle naftowym i syntezy chemicznej. Mogą one służyć do automatycznego oznaczania zawartości palnych gazów lub par w powietrzu. Jeden aparat sprzężony z samoczynnymi przełącznikami może kontrolować skład gazu w różnych pomieszczeniach lub różnych punktach tego samego pomieszczenia.

Warto wspomnieć jeszcze o przyrządach do wykrywania gazów palnych w powietrzu, które są stosowane w przemyśle naftowym, węglowym i chemicznym. Są to analizatory dyfuzyjne działające na zasadzie różnej szybkości przenikania gazów o różnej gęstości przez porowatą ściankę. Główną częścią takiego aparatu (schemat 2f) jest komora dyfuzyjna połączona z manometrem. Jeżeli w otaczającej atmosferze pojawi się gaz o małej gęstości (to jest o większej szybkości dyfuzji), proces wyrównania ciśnień cząstkowych składników gazowej mieszaniny przebiega niejednakowo po obu stronach porowatej ścianki. Powstała różnica ciśnień wykazuje manometr, którego wskazania przechodzą przez maksimum i następnie maleją, gdy następuje wyrównanie

ciśnien po obu stronach diafragmy. Jeżeli w powietrzu pojawią się gazy ciężkie, to w analogicznym sposób manometr sygnalizuje ich obecność spadkiem ciśnienia. Analizatory dyfuzyjne mają nieskomplikowaną budowę lecz nie są selektywne. Dlatego stosowane są częściej jako przyrządy sygnalizujące obecność palnego gazu w powietrzu niż jako analizatory.

Stosunkowo rzadziej stosowane są przyrządy do analizy gazów oparte na metodzie adsorpcyjnej.

W ten sposób np. oznaczano benzen w gazach koksonicznych przez adsorpcję na węglu aktywowanym. Przyrząd rejestrował za pomocą odpowiedniego mechanizmu zmianę ciężaru adsorbenta. Aparaty tego typu nie przyjęły się w szerszym zakresie.

Do automatycznego oznaczania zawartości tlenu w gazach (np. w acetylenie, azocie) stosowano analizator działający na zasadzie zjawiska konwekcji termomagnetycznej. Tlen różni się znacznie swymi własnościami magnetycznymi od innych gazów. Praktycznie biorąc, jest to jedyny gaz paramagnetyczny. Zjawisko konwekcji termomagnetycznej polega na tym, że ze wzrostem temperatury magnetyczna przenikalność tlenu zmniejsza się. Jeżeli za pomocą platynowego drucika żarzeniowego, który jest jednocześnie czujnikiem analizatora, ogrzewać w polu magnetycznym mieszaninę gazów, zawierającą tlen, to zmiana własności magnetycznych spowoduje ruch gazu. Gaz gorący będzie przy tym wyrzucany z obrębu pola magnetycznego, a na jego miejsce zasysany gaz zimny. Powstający strumień gazu powoduje chłodzenie drucika żarzeniowego i zmianę jego oporu. Zmiana ta narusza równowagę elektrycznego obwodu przyrządu i jest wielkością proporcjonalną do zawartości tlenu w gazach. Przyrząd pra-

cuje w sposób ciągły. Analizatory takie stosowano do kontroli zawartości tlenu w acetylenie w przemyśle syntetycznego kauczuku (cały zakres pomiarowy 0—1% tlenu) oraz do oznaczania tlenu w azocie w przemyśle amoniakalnym (zakres 0—2% tlenu).

Oprócz powyższych metod ostatnio znalazł zastosowanie do analizy gazów spektrometr masowy. Nie może on jednak być jeszcze traktowany jako automatyczny przyrząd ruchowy ze względu na swoją złożoną konstrukcję. Jeżeli chodzi natomiast o interferometrię gazowe, to wprawdzie są one rozpowszechnione (np. do oznaczania zawartości węglowodorów w powietrzu), lecz wymagają wizualnego nastawiania i z tego względu nie były na tym miejscu rozpatrywane.

Zagadnienie automatycznej analizy gazów, które jest fragmentem szerszego problemu automatycznej kontroli i regulacji procesów technologicznych, staje się coraz bardziej aktualne w miarę rozbudowy i u-nowocześnienia naszego przemysłu chemicznego.

#### Literatura

1. Nikitin. Kontrolno-izmeritelnyje pribory w neftepererabotkie Moskwa 1948.
2. Preobrażenskij W. Tieplotiechničeskije izmierenija i pribory. Moskwa 1946.
3. Murin G. Tieplotiechničeskije izmierenija, Moskwa 1951.
4. Zawodskaja. Laboratoria, 25, 631, 1157 (1949).
5. Wulff. Anwendung physik. Analyseverfahren in der Chemie, 1936.
6. Eucken-Jacob. Der Chemie-Ingenieur, Lipsk, 1933, t. II/4.
7. Fiat. Nr 523 i 586.
8. Bios. Nr 1321.
9. Iwanow W. Sprawocznik po tiepłowomu kontroliju i awtomatike w czernoj metallurgii, Moskwa 1951.

## Termograwimetria

Z. Zagórski

Podano opis wykonania z łatwo osiągalnego sprzętu laboratoryjnego prostej wagi termicznej do szybkościowego wykonywania analiz wagowych. Metoda termograwimetryczna daje 80% oszczędności czasu przy niezmnieszonej wysokiej dokładności. Podano optymalne zakresy temperatur suszenia, względnie prażenia poszczególnych związków stosowanych w grawimetrycznej analizie. Wskazano na możliwość automatyzacji urządzenia celem samoczynnej rejestracji krzywej masa osadu-temperatura oraz na zastosowanie termograwimetrii do określania rodzaju połączenia poszczególnych składników ze sobą w materiale wieloskładnikowym.

Описаны простые термические весы из доступного лабораторного оборудования для скоростных гравиметрических анализов. Экономия времени в случае применения термогравиметрического метода равняется 80% при большой точности измерения. Поданы оптимальные пределы температуры сушки или обжига некоторых соединений применяемых в гравиметрическом анализе. Показана возможность автоматизации оборудования целью саморегистрирования кривой: масса осадка — температура, а также применения термогравиметрии для определения рода связи некоторых составных элементов многокомпонентной системы.

The description is given of a simple inexpensive thermobalance, which is an ordinary laboratory apparatus. The thermobalance saves 80 per cent of time necessary to perform the test and does not affect its accuracy. The temperature intervals for ignition or drying of compounds used in gravimetric analysis are discussed. Suggestions are given for electronic recording of the curve of the weight of the precipitate against temperature. The method is also applicable for determining the mutual action between the individual components in multicomponent systems.

Termograwimetria posiada dwa aspekty, pierwszy — narzędzia pomocniczego w klasycznej analizie wagowej, drugi — samodzielnej metody wykonywania specjalnego rodzaju analizy, mianowicie badania

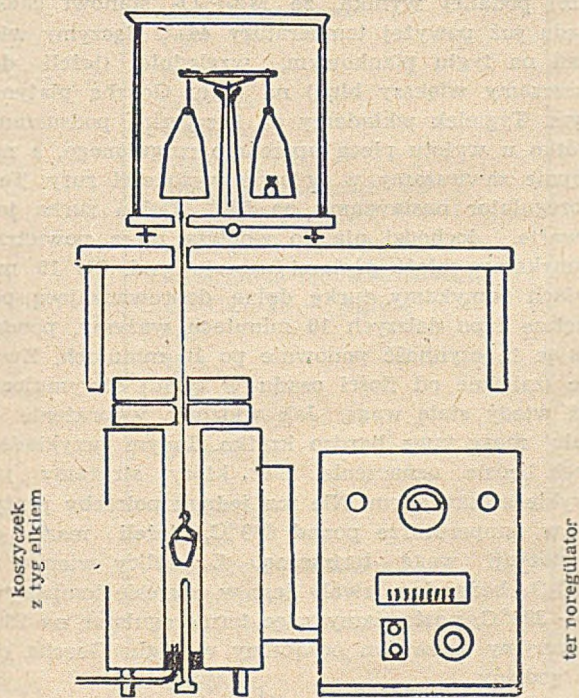
rodzaju połączeń pomiędzy pierwiastkami i grupami w wieloskładnikowym materiale, np. w rudach.

Metoda termograwimetryczna posługuje się termowagą, idea której nawiązuje do metody często stoso-



wanej przez fizykochemika, mianowicie ważenia w ten czy inny sposób substratów reakcji w czasie trwania procesu (że wspomnę tylko przykładowo o metodzie *Figurowskiego*<sup>1)</sup>). W naszym przypadku realizacją tej praktycznej zasady jest ważenie osadów znajdujących się jeszcze w piecu lub suszarce bez przerywania ogrzewania, względnie ciągle oznaczanie masy jakiegoś materiału w trakcie stopniowego podwyższania temperatury. W przypadku pierwszym stosowanie termowagi oznacza skrócenie czasu prażenia do stałej wagi tygla z osadem, dzięki wyeliminowaniu pracochłonnych i trwających długo czynności (czas „żywy“ i „martwy“), mianowicie wyjmowania tygli, studzenia ich, ważenia, ponownego prażenia do stałej wagi itd. W przypadku drugim termowaga jest przyrządem pozwalającym na zbadanie zachowania się mieszaniny przy wzrastającej temperaturze, na określenie w jakie związki łączą się elementy materiału oznaczone chemicznie.

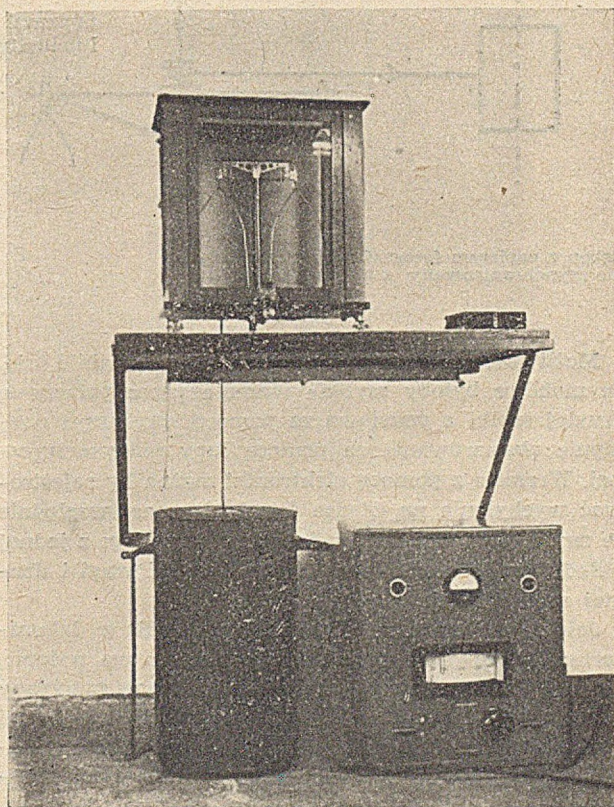
Urządzenie termograwimetryczne w swej najprymitywniejszej postaci (2) (bez rejestracji), łatwe jest do zmontowania z przyrządów wykonywanych w kraju oraz sprowadzanych z Niemieckiej Republiki Demokratycznej. Potrzebna jest konsola, waga analityczna z możliwością wykonania otworu pod jedną z szalek, piec rurowy z termoelementem oraz (co zasadniczo nie jest potrzebne lecz pożądane) — termoregulator do pieca rurowego. Zasadę takiej najprostszej termowagi przedstawia rys. 1. Obok — na fot. 1 widać urządzenie zrealizowane składające się z urządzeń pomocniczych opisanych niżej.



Rys. 1.

W konkretnym przypadku autor stosował zwykłą wagę analityczną produkcji krajowej przedwojennej, piec rurowy oporowy o wymiarach wewnętrznych: długość rury 50 cm, średnica 5 cm oraz termoregulator Siemens-Plania model EP 1/2 o mocy 4 kVA. Na fot. 1 przedstawiającej urządzenie nie ma płyt azbestowych przykrywających piec, a stanowiących izolację cieplną. Wskazane jest wykonanie ich w formie rozciętych wzdłuż średnicy krążków z możliwie

największym otworkiem przepuszczającym drucik termowagi (na zdjęciu dorysowany — przesadnie grubo). Termoelement w osłonce szamotowej wprowadzony jest od dołu rury pieca, jego koniec winien być oddalony o ok. 1 cm od dna tygla. Dolny wylot rury winien być uszczelniony. Gdy pozostawiamy w nim rurkę żelazną, możemy jednak dopuszczać powietrze w celu usuwania produktów rozkładu — względnie tlen celem przyspieszenia spopielenia ciał organicznych w tyglu. W każdym razie przed ważeniem przepływ gazu winien być zatrzymany celem niedopuszczenia do prądów konwekcyjnych. O wyborze tworzywa, z którego sporządzony jest drucik, koszyczek i tygiel decydować będzie temperatura prażenia i rodzaj gazów wydzielanych przez osad. Najbardziej uniwersalnymi są druciki i koszyczki platynowe, jednak w wielu wypadkach można posługiwać się metalami tańszymi, względnie kwarcem (zawieszenie i tygiel), a nawet porcelaną (tygiel). Wypróbowane zostały druciki i koszyczki z drutu srebrnego (Silver Wool Micro-A. R., prod. BDH) — niestety zbyt cienkie i słabe, z drutu niklowego (pure Nickel, prod. ang., import, podobnie jak i drut srebrny C.H.P.Ch.) — zupełnie dobre w nie za wysokich temperaturach i atmosferze nie korodującej. Bardzo praktyczne w szerokim zakresie temperatur i bardzo odporne chemicznie są druty wolframowe (używane do pro-

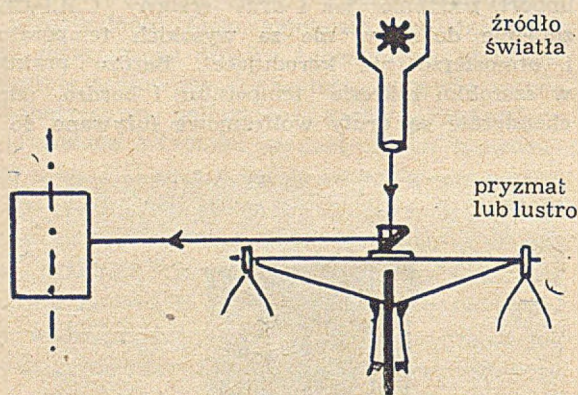


Fot. 1

dukcji żarówek wysokiej mocy, a więc dosyć grube). W wyborze tygla dopomagają nam badania C. Duval'a<sup>2)</sup> i jego szkoły będące fragmentem rozległych prac nad termograwimetrią (por. niżej). W grę wchodzi zasadniczo wszystkie rodzaje stosowanych tygli, a więc platynowe, kwarcowe i porcelanowe (w wykonaniu zwykłym lub Goocha), tygłe piankowe.

Najkorzystniejsze w analizie termograwimetrycznej są osady w tyglach bez bibuły, jakkolwiek spalanie sączka w piecu termowagi jest możliwe. Według Duval'a [cyt. wg<sup>3)</sup>] sączek traci wodę w miarę podnoszenia temperatury, jednak do temp. 410°C pozostaje w postaci węgla zachowując pierwotną strukturę. Powyżej tej temperatury następuje utlenianie z widoczną szybkością. W temp. 675°C zbielenie sączka jest już zupełne. Temperatury tu podane są oczywiście orientacyjne, zależą od wielu czynników. Tenże autor badał zachowanie się mokrego azbestu w tyglach Goocha. Przy powolnym ogrzewaniu obserwujemy do 73°C utratę wody, od tej temperatury do 283° masa jest stała, powyżej 283°C następuje niewielki ubytek masy. W świetle badań Duvala oraz własnych prób najlepszymi do użytku w wadze termicznej są tygle porcelanowe piankowe.

Dalszym etapem rozwoju aparatury podanej wyżej jest jej automatyzacja. Jedną z możliwości rejestracji wychyleń wagi termicznej podał Y. Jouin<sup>4)</sup>. Rejestrował on odchylenia metodą fotograficzną w sposób wynikający z poniższego schematu:



Bęben z papierem fotograficznym ewentualnie zsynchronizowany z termoregulatorem.

Rys. 2.

Możliwości automatyzacji jest dużo, wydaje się, że możliwe byłoby szybkie ważenie przez połączenie drugiej szalki z podstawą za pomocą sprężyny i następnie obserwowanie za pomocą lupy mikrometrycznej. Wreszcie z pomocą elektroniki można by rejestrować wychYLENIA na drodze fotoelektrycznej względnie ze zmiany pojemności kondensatora złożonego z jednej okładki umieszczonej na ruchomej części wagi i drugiej nieruchomej.

Jakie jest znaczenie termograwimetrii w laboratorium przemysłowym? Jak wspomniano we wstępie, stosowanie termowagi może skrócić czas potrzebny na wyprażenie osadu do stałej masy o 50%, dzięki możliwości natychmiastowego zaobserwowania momentu, w którym to nastąpiło. W niektórych przypadkach można osiągnąć jeszcze większe korzyści, gdyż niekiedy poprzestać możemy na doprowadzeniu osadu do stanu określonego związku chemicznego bez względu na to, czy powstały osad jest trwały na powietrzu, czy nie, a więc bez względu na to, czy odpowiada warunkom stawianym przez klasyczną analizę wagową. Na przykład tlenku glinu nie potrzebujemy wyprażać do niehigroskopijnej postaci  $\alpha$ , a możemy poprzestać na mieszaninie tlenków zawierającej głównie  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , któ-

ry w piecu jest wolny od wody, na powietrzu jednak silnie ją chłonie. Stadium mieszaniny tlenków wolnych od wody, a więc stałość wagi, osiągamy już po godzinnym prażeniu w temp. 800°C.

Ideałem pracy analityka jest opracowanie analizy wieloskładnikowej materiału nie za pomocą jednego przyrządu, lecz wielu zależnie od tego, jaka metoda doprowadzi nas najszybciej i najpewniej do szybkiego i pewnego oznaczenia poszczególnego składnika materiału. Niewątpliwie w tym wypadku nie zniknie z naszych laboratoriów analiza wagowa. Analiza wagowa posiada szereg znanych i bezspornych zalet, lecz usunięta została nieco w cień żywiołowo rozwijającymi się metodami instrumentalnymi. Możliwości jej przyśpieszenia, przy jednoczesnej wysokiej dokładności są godne uwagi.

Znaczenia termograwimetrii jako szybkościowej analizy wagowej w przemyśle nie należy przeceniać. Nie będzie celowe zastosowanie jej tam, gdzie chodzi o wyprażenie kilku tygli jednocześnie, stosujemy wtedy piec muflowy, rezygnując z możliwości zauważenia momentu wystąpienia stałych mas osadów. Natomiast celowe wydaje się stosowanie termowagi tam, gdzie wykonuje się jedno-dwa oznaczenia, np. co 2 godziny, w celu szybkiej kontroli przebiegu produkcji.

Metoda pracy przy pomocy przyrządu opisanego, który zastosowany został jako narzędzie pomocnicze w zwykłej analizie wagowej, jest następująca: Przy oznaczaniu fosforanów np. wytrącamy osad w sposób dotychczasowy mieszaniną magnezową. Z tablicy niżej podanej wynika, że  $Mg_2P_2O_7$  stanowi całość osadu już powyżej temperatury 447°. Sączyemy więc osad na tyglu piankowym, względnie (jeżeli dopuszczamy większy błąd) na tyglu Goocha platynowym. Tygielek wkładamy do koszyczka, podsuszamy krótko u wylotu pieca uprzednio rozgrzanego, a następnie zawieszamy w połowie wysokości rury. Termoregulator nastawiamy na 550°. Dolna rurka jest otwarta, dochodzi nią do wnętrza pieca powietrze. Zamykamy całość płytami azbestowymi. Po 10 minutach zamykamy rurkę dolną doprowadzającą powietrze i po dalszych 10 minutach ważymy, powtarzając tę czynność ponownie po 10 minutach. Zwykle (zależnie od ilości osadu w tyglu) otrzymujemy już wtedy stałą wagę. Jak widzimy, wyprażenie do stałej masy trwa bardzo krótko. Innym przykładem niech będzie oznaczenie  $Ca^{2+}$ , który strącamy jak zwykle szczawianem. Nie ma jednak potrzeby prażyć go w temperaturze ponad 840°C, jeżeli mamy do dyspozycji wagę termiczną. Z tablicy wiemy, że  $CaC_2O_4$  bezwodny trwały jest w zakresie temperatur 226—398°C, nastawiamy więc termoregulator na 280° i suszymy szczawian odsączony w tyglu Goocha ok. 1/2 godziny.

Z tych przykładów widać, że posługując się wagą termiczną, mamy możliwość stałej kontroli aktualnego stanu zawartości tygla. Przy automatycznej rejestracji wiemy nawet w jakim stadium suszenia czy prażenia osad się znajduje.

Termograwimetria pozwoliła uprościć wiele oznaczeń wagowych, obniżyć temperatury w nich stosowane, skrócić czasy ich trwania. Poniżej podajemy tablicę temperatur potrzebnych do osiągnięcia stałej masy dobrze zdefiniowanego związku. Jest to skromny tylko wycinek pracy dokonanej głównie

T a b l i c a 1.

Jon oznaczany	Odczynnik strącający	Postać osadu ważona	Zakres temp. °C	U w a g i
Li	fosforan	$\text{Li}_3\text{PO}_4$	pow. 450	
Na	HCl	NaCl	407— 878	
Na	pyroantymonian	$\text{NaSbO}_3$	600— 950	
K	HCl	KCl	219— 813	
K	dwupikryloamina	sól potasowa	do 220	
Rb	HCl	RbCl	88— 605	
Rb	kwas chlorocynowy	$\text{Rb}_2\text{SnCl}_6$	650— 812	
Cs	HCl	CsCl	110— 877	
Be	wodorotlenek	BeO	951—1200	
Mg	fosforan	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	pow. 285	
Ca	szczawian	$\text{CaC}_2\text{O}_4$	226— 447	
"	"	$\text{CaCO}_3$	420— 660	
"	"	CaO	pow. 810	gips zachowuje się nieco inaczej niż strącany $\text{CaSO}_4$
"	siarczan	$\text{CaSO}_4$	105— 890	
"	oxin (8-hydroksychinolina)	oxinian bezwodny	90— 290	
Sr	szczawian	$\text{SrC}_2\text{O}_4$	177— 400	
"	"	$\text{SrCO}_3$	520—1100	
Ba	siarczan	$\text{BaSO}_4$	780—1200	
Al	$\text{NH}_4\text{OH}$ buforowany	$\text{Al}_2\text{O}_3$	550—1200	
La	szczawian	$\text{La}_2\text{O}_3$	pow. 876	
Ce	oxin	oxinian bezwodny	128— 233	
Ge	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{GeO}_2$	410— 946	
Sn	$\text{H}_2\text{SeO}_3$	Se	do 272	
"	pirydyna	$\text{SnO}_2$	pow. 650	
"	kupferron	$\text{SnO}_2$	pow. 747	
Pb	$\text{H}_2\text{S}$	PbS	975—1072	
"	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{PbSO}_4$	271— 959	
"	kwas pikrolonowy	$\text{Pb/C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_{1/2}$	58— 112	
$\text{BO}_3$	Ca	$\text{Ca/BO}_{2/2} + \text{CaO}$	pow. 685	
$\text{SiO}_2$	HCl	$\text{SiO}_2$	pow. 358	
"	żelatyna	$\text{SiO}_2$	pow. 505	
"	$\text{AlCl}_3$	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	pow. 475	
$\text{PO}_4$	$\text{ZnSO}_4$	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	pow. 610	
"	miesz. magnezjowa	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	pow. 447	
"	octan Tl + $\text{AgNO}_3$	$\text{Ag}_2\text{TIPO}_4$	20— 720	
"	mieszanina molibdenianowa	$[\text{NH}_4/\text{PO}_4/\text{MoO}_3]_{12}$	180— 410	
"	mieszanina molibdenianowa	$\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{ MoO}_3$	812— 850	
$\text{AsO}_4$	$\text{CH}_3\text{COOTl} + \text{AgNO}_3$	$\text{Ag}_2\text{TlAsO}_4$	20— 846	
Ag	HCl	AgCl	70— 600	
"	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{Ag}_2\text{S}$	69— 615	
Cd	$\text{H}_2\text{S}$	CdS	218— 420	
"	$[\text{NH}_4]_2\text{MoO}_4$	$\text{CdMoO}_4$	82— 260	
"	benzydina	$\text{Cd/NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2/\text{SO}_4$	77— 270	
Hg	$\text{Na}_2\text{CrO}_4$	$\text{Hg}_2\text{CrO}_4$	52— 256	nie potrzeba prażyć do $\text{Cr}_2\text{O}_3$
Ti	tanina	$\text{TiO}_2$	pow. 600	
"	8-hydroksychinolina	$\text{TiO}_2$	pow. 718	
Th	urotropina	$\text{ThO}_2$	pow. 900	
"	kwas metanitrobenzoesowy	$\text{Th/C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{COO}/_4$	70— 153	
"	" "	$\text{ThO}_2$	pow. 413	
$\text{VO}_3$	$\text{Hg/NO}_3/2$	$\text{V}_2\text{O}_5$	674— 946	
"	$\text{AgNO}_3$	$\text{AgVO}_3$	60— 500	
"	strychnina	$\text{V}_2\text{O}_5$	390— 950	
Mo	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{MoO}_3$	485— 780	
"	$\text{AgNO}_3$	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4$	89— 250	
U	szczawian	$\text{U/C}_2\text{O}_4/ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	78— 93	
"	"	szczawian bezw.	do 188	
Mn	fosforan	$\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	do 120	
"	"	$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	pow. 608	
"	szczawian	$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	do 54	
"	"	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	670— 943	
"	kwas antranilowy	altranilan Mn	70— 200	

przez *Daval'a* i współpracowników. W chwili obecnej istnieją dane dla ok. 500 związków. W przytoczonej tabeli wybrano takie związki, w których chodziło o zwrócenie uwagi na najbardziej typowe przykłady najczęściej wykonywanych oznaczeń wagowych i ewentualne usprawnienie tychże. Tablica służy również do zapoznania się z zakresami trwałości, wzgl. rozpadu różnych związków celem interpretacji wykresu uzyskanego na drodze podanej niżej. Wykres ten ma na celu ustalenie połączeń pomiędzy elementami materiału badanego.

Jak wynika z tablicy, wprowadzono dzięki termogravimetrii do analizy wagowej reakcje w klasycznej analizie wagowej nie stosowane.

Wykorzystując własności poszczególnych związków uwidocznione w powyższej tablicy, możemy wykonać oznaczenia szybkościowe danego związku w wieloskładnikowym materiale (analogicznie do analizy racjonalnej w przemyśle ceramicznym). Na przykład możemy przy pomocy termowagi oznaczyć szybko zawartość anhydrytu, gipsu i węgla wapnia w surowym gipsie.

Termogravimetria jest więc samodzielną metodą analityczną, która daje nam możliwość zanalizowania wieloskładnikowego materiału. Wiadomo, że w wielu wypadkach pełna analiza chemiczna surowca lub produktu nie powie nam nic o zachowaniu się tego materiału w produkcji lub stosowaniu, dopiero znajomość związków, w jakich występują składniki materiału, powie nam coś o jego własnościach. Rozwijać budowę takiego materiału możemy często właśnie z pomocą termogravimetrii.

Przy stosowaniu wagi termicznej do celów zwykłej analizy wagowej obojętną zasadniczo była szybkość nagrzewania pieca. Zasadą zastosowania termogravimetrii jako samodzielnej metody badawczej jest sporządzenie krzywej zależności masy zawartości tygla od temperatury. W takim przypadku zaleca się podnosić temperaturę nie za szybko i równomiernie. Szybkość podnoszenia temperatury powinna być taka, by mógł się ustalić stan równowagi dla danej temperatury. W przeciwnym wypadku otrzymana krzywa będzie zniekształcona. (Warto zaznaczyć, że waga termiczna była stosowana do badania kinetyki rozpadu termicznego wielu substancji). Efekty cieplne przemian zachodzących w tyglu nie wpływają zbyt na przebieg procesu.

W celu wyświetlenia połączeń pomiędzy elementami materiału umieszczamy go w tyglu termowagi i rozpoczynamy ogrzewanie (ewentualnie z pomocą dodatkowego przyrządu sterującego, zapewniającego równomierność wzrostu temperatury) i ważymy przy wzroście temperatury o każde 5 lub 10 stopni. Oczywiście, praca jest łatwiejsza, jeżeli termowaga zaopatrzona jest w urządzenie automatycznie rejestru-

jące masę substancji względem temperatury. Wykres interpretujemy na zasadzie znanych stref trwałości i rozkładu poszczególnych związków (p. np. tablica). Znaczna liczba związków posiada zupełnie ostre, dobrze zdefiniowane strefy rozkładu. Przykładem tego rodzaju postępowania niech będą wyniki uzyskane z analizy termicznej i chemicznej pewnego piryty (4).

Analiza chemiczna;		Wnioski dodatkowe uzyskane z pomocą termogravimetrii:	
woda	0,85%	woda	0,85%
siarka całkowita	42,5 %	siarczan żelazawy	3,65%
żelazo całkowite	32,0 %	siarczan cynku	2,75%
cynk całkowity	10,6 %	tlenek żelaza	3,85%
ołów	2,4 %	tlenek cynku	2,20%
krzemionka	1,1 %	piryt	60,05%
glina	2,4 %	blendy	11,65%
		galena	2,75%
		siarka wolna	5 %

Analiza termiczna daje krzywą temperaturę — ubytek masy, składającą się ze stromych nachyleń (rozkład jakiegoś związku z wydzieleniem gazu) i stref poziomych (trwałość termiczna układu). Krzywe te przypominają polarogramy, przy czym analogiem potencjału kroplowej elektrody rtęciowej jest temperatura, zaś prądu dyfuzyjnego — masa substancji prażonej. „Falom“ polarograficznym odpowiadają zakresy rozpadu związku. Również pod względem instrumentalnym, można przeprowadzić w tym wypadku analogię. Tak więc odpowiednikiem „polarografu ręcznego“ (polarometru) jest przyrząd opisany wyżej, zaś analogiem polarografu rejestrującego automatycznie wykres napięcie — natężenie jest automatycznie termograf rejestrujący krzywą temperaturę/masa.

Termogravimetrię zastosować można również do badania węgla. Sproszkowany węgiel umieszcza się w zgiętej pod kątem prostym rurce kwarcowej, jednostronnie zatopionej (celem zabezpieczenia przed zapaleniem) i zawieszona w piecu, na szalce wagi. Na wykresie wyraźnie zaznacza się stadium półkoks, ew. inne punkty charakterystyczne.

#### L i t e r a t u r a

- 1) N. A. Figurovskij, Zawodskaja Laboratorija, 15, 423 (1949)
  - 2) S. J. Gregg, G. W. Winsor, Analyst, 70, 336 (1945)
  - 3) F. E. Beamish, Anal. Chem. 22, 89 (1950)
  - 4) Y. Jouin, Chimie et Industrie, 58, 24 (1947)
- Materiały tablicy pochodzą z prac C. Duval'a i współpracowników. Anal. Chim. Acta 1, 341—363 (1947); 2, 45—59, 97—114, 205—228 (1948); 3, 173—8, 438—9, 589—605 (1949); 4, 50—8, 159—203, 256—66 (1950); Compt. rend. 239, 545—7, (1950).

## Rozwój procesów uwodornienia węgla w ostatnich latach

R. Pampuch

Uplynnianie węgla drogą jego uwodornienia jest zagranicą w latach powojennych przedmiotem badanej największej uwagi spośród wszystkich procesów chemicznej przeróbki węgla. Fakt, że w Niemczech

pokrywano tą drogą podczas wojny 85% całości zapotrzebowania na benzynę lotniczą, (1) dowodzi, że proces ten jest technologicznie ugruntowany i wyszedł poza stadium doświadczeń. O tym więc, czy uwodor-

nianie węgla stanie się w przyszłości jedną z gałęzi przemysłów chemicznych poszczególnych krajów, czy też nie decydować będą przede wszystkim czynniki ekonomiczne.

Bezpośrednim impulsem dla rozwoju procesu uwodorniania węgla w Niemczech było coraz większe zapotrzebowanie na paliwa płynne przy małych zapasach ropy naftowej. Nie, można tego jednak uogólniać. Światowe zapasy ropy naftowej są i będą jeszcze przez wiele lat wystarczające dla zaspokojenia popytu na paliwa płynne. Są one jednakże nierównomiernie rozdzielone geograficznie. Dlatego też widzimy z jednej strony intensywne badania nad otrzymaniem syntetycznych paliw w Niemczech, a z drugiej skierowywanie głównej uwagi na rozwój procesów przerobu ropy naftowej w krajach obfitujących w nią (ZSRR, Stany Zjednoczone AP). Nie oznacza to jednak braku zainteresowania uwodornianiem węgla w tych krajach. Dowodem tego są liczne prace doświadczalne z tej dziedziny, wykonywane w ZSRR w ostatnich 30 latach (głównie przez Zielińskiego, Namietkina, Kazanskiego, Pietrowa, Karawajewa, Dobrjanskiego, Frosta i Rappoprt) (8), (16), (20) oraz w Stanach Zjednoczonych.

Sledzenie rozwoju tej dziedziny wydaje się celowe i w naszych warunkach. Z tą myślą napisany został niniejszy artykuł. Celem jego jest omówienie postępów zagranicznych na podstawie przeglądu literatury ostatnich lat. Wprawdzie opublikowane prace, na których się przy tym oparto, nie obrazują na pewno całokształtu badań zagranicznych nad uwodornieniem węgla — niemniej jednak pozwalają one na zorientowanie się w ogólnych kierunkach rozwojowych tego procesu.

### Technologia procesu

Zakłady istniejące przed II wojną światową w Niemczech i Anglii przerabiała węgiel na paliwa syntetyczne w trzech lub czterech stadiach pracując pod ciśnieniami od 200 do 300 at i w temperaturach od 380 do 430°C. Pierwsze dwa stadia stanowiły tzw. fazę ciekłą procesu. („Sumpphase“, „Liquid phase“). W pierwszym stadium otrzymywano przez uwodornianie pasty złożonej ze zmielonego węgla i oleju w obecności katalizatora cynowego trudno lctny produkt, olej ciężki. Olej ten wraz z innymi surowcami (jak np. surowa smoła koksownicza, olej kreozotowy, pozostałości podestylacyjne z ropy naftowej) uwodorniano w drugim stadium fazy ciekłej otrzymując olej średni. Olej średni z kolei wraz z olejem średnim powstającym częściowo w pierwszym stadium fazy ciekłej był uwodorniany w dwu kolejnych stadiach tzw. fazy gazowej („Gasphase“, „Vapour phase“). W pierwszym stadium tej fazy otrzymywano nad katalizatorem „nasycającym“ ( $WS_2$ ) rafinowany olej średni. W drugim — nad katalizatorem „rozszczipającym“ ( $WS_2$  na ziemi aktywnej) — przerabiano ten olej na węglowodory benzynowe. Zależnie od warunków temperatury i ciśnienia można było otrzymywać w tym ostatnim stadium paliwo o liczbie oktanowej od 75 do 78 (9).

Wszystkie te operacje były skomplikowane, uciążliwe i kosztowne. W związku z tym prowadzono w Niemczech i Anglii liczne prace nad udoskonaleniem procesu. Większość pomysłów niemieckich nie

została jednak wprowadzona w życie. Jedynym istotnym postępowaniem w technice procesu było zastosowanie przez Niemców wyższych ciśnień (do 700 at). Pozwoliło to przede wszystkim na zastąpienie drogiego katalizatora cynowego tańszym — żelazowym (tzw. „Bayermasse“, produkt odpadkowy przy wzbogaceniu boksytu). Miało to o tyle znaczenie, że katalizatora fazy ciekłej nie można odzyskiwać już po jednym cyklu produkcyjnym. Dlatego też musi być on dostatecznie aktywny i mało kosztowny. Podwyższając ciśnienia procesu do 700 at można było ponadto połączyć dwa stadia fazy ciekłej w jedno. W Anglii opracowano w tym czasie żelazowy katalizator dla ostatniego stadium fazy gazowej mający zastąpić siarczki wolframu. Zastosowanie tego katalizatora oraz mieszanie produktów uwodornienia z izooktaniem (otrzymywanym z butanów powstających podczas uwodornienia węgla) pozwoliło na produkcję paliwa 100 oktanowego. W Niemczech opracowano również proces mający na celu polepszenie jakości normalnych produktów uwodornienia — tzw. proces DHD (Dehydrierung-Hochdruckverfahren) — polegający na ich odwodornianiu pod wysokim ciśnieniem.

Po II wojnie światowej po dłuższych badaniach w skali mniejszej wybudowano w roku 1943 doświadczalny zakład uwodornienia o produkcji 100—200 t benzyny dziennie.

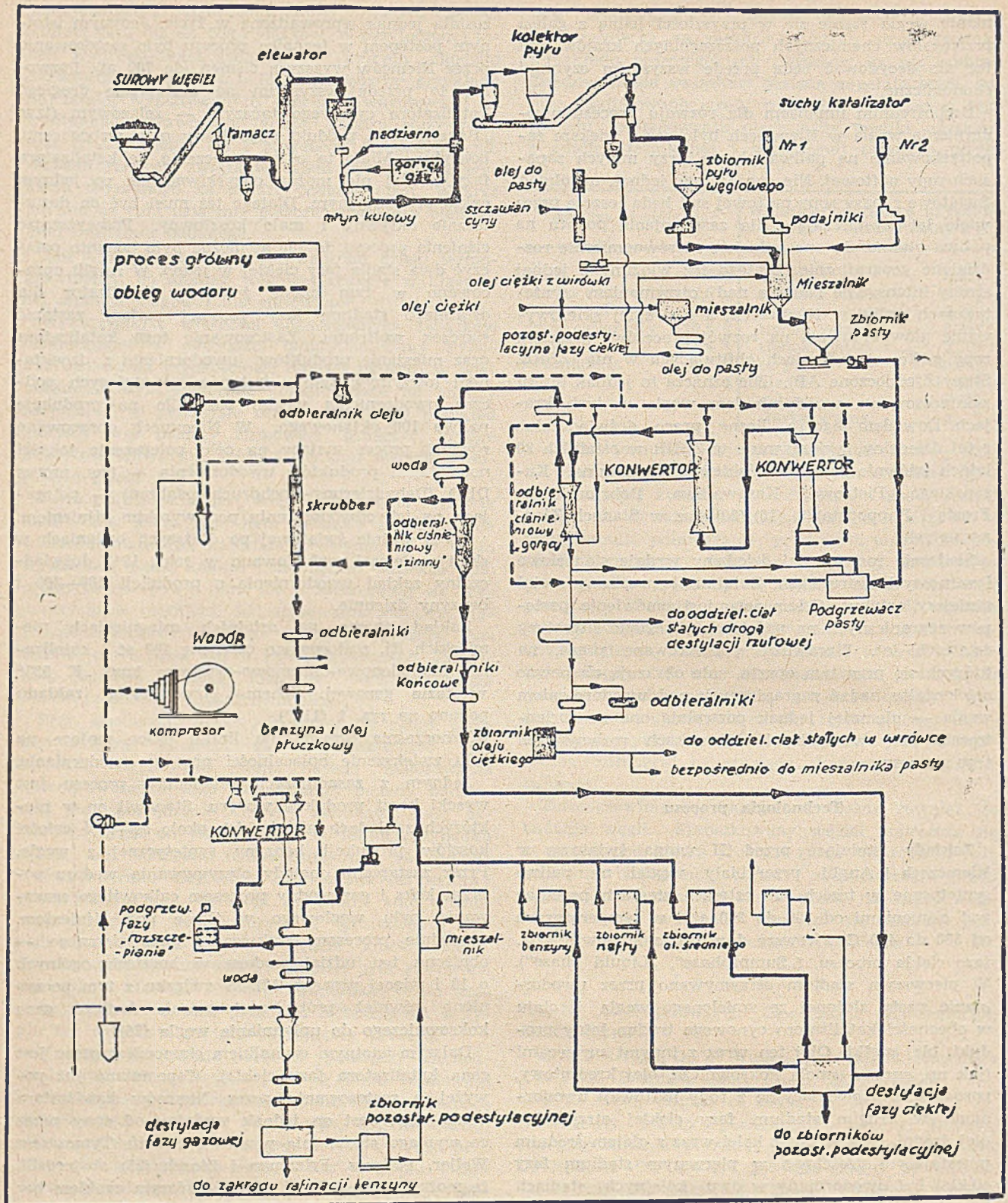
Zakład oparto na ostatnich osiągnięciach niemieckich (tj. zastosowano ciśnienie 700 at i katalizator molibdenowo-chromowo-cynkowy tzw. „K 535“ w fazie gazowej. Schemat produkcyjny zakładu podano na rys. 1 (11).\*)

Równocześnie prowadzono liczne prace mające na celu zwiększenie opłacalności procesu uwodorniania.

Jednym z zasadniczych problemów procesu jest wysoki koszt produkcji wodoru. Stanowił on w niektórych zakładach niemieckich około 50—60% całości kosztów produkcji benzyny syntetycznej z węgla. Przez zastąpienie metody otrzymywania wodoru poprzez koks i gaz wodny procesem całkowitego zgazowania pyłu węglowego w tlenie pod ciśnieniem, względnie procesem krakowania gazu ziemnego — obniżono ten udział wodoru w kosztach ogólnych o 10 i więcej procent (12). W związku z tym poczyniono również próby zastosowania taniego gazu koksowniczego do upłynniania węgla (26).

Dalszym istotnym czynnikiem ekonomii procesu jest cena katalizatora fazy ciekłej. Wspomniano już powyżej o zastosowaniu przez Niemców katalizatora żelazowego. Jest on jednak wydajny od cyny przez co wymaga stosowania wysokich ciśnień. Tymczasem Weller, Pelipetz, Friedman i Storch (25) stwierdzili, że można cynę zastąpić w 90% tańszym cynkiem bez zmniejszenia aktywności katalitycznej. Może to mieć duże znaczenie, ponieważ stosowanie wysokich ciśnień pociąga za sobą podwyższenie kosztów aparatury mówiąc już o trudnościach konstrukcyjnych. Dlatego też zajęto się zagadnieniem możliwości dalszego obniżenia ciśnień. Zespół pracowników naukowych (4) przeprowadził w związku z tym doświadczenia na skalę laboratoryjną uwodorniając węgiel wodorem pod ciśnieniem 35 do 70 at w złożu upłynnionym w temperaturach 450 do 600°C. W procesie takim, określa-

\*) Za wyjątkiem modyfikacji podgrzewacza pasty i odmiennego sposobu rozdzielania produktów uwodornienia w fazie ciekłej (14) (21).



Rys. 1.

Schemat produkcyjny zakładu uwodornienia węgla.

nym jako proces uwodorniania-koksowania, otrzymuje się na wagę pierwotnego węgla — 25% olejów, 25% gazowych węglowodorów i 50% koksu.

Rozszerzenie tej metody na większą skalę dałoby więcej prócz obniżenia ciśnień również i dalsze korzyści. Mianowicie, na każdą tonę węgla poddawane uwodornianiu spala się w zakładach uwodornienia dalszą tonę dla otrzymania pary i siły potrzebnej dla prowadzenia procesu. Stosując powyższą metodę,

można by cały węgiel zużywany w tych zakładach doprowadzać do konwertyzatorów uwodornienia, wyzskując następnie koksik utworzony w tym procesie dla utrzymania pary i siły. W ten sposób wyzyskuje się dodatkowo części lotne tej ilości węgla, która ulega normalnie spalaniu. Można tu wspomnieć o jeszcze jednej zależności tego procesu. Mianowicie w metodzie tej uwodornia się węgiel suchy a nie w postaci pasty olejowej. W czasie uwodorniania pasty tworzą

się bowiem znaczne ilości asfaltenów (stałe produkty pierwszego stadium rozszczepienia cząsteczek węglowych), które są bardzo odporne na dalsze uwodornienie. Natomiast uwodornianie węgla suchego nie prowadzi do tworzenia się asfaltenów. Stosunkowo niskie ciśnienia, małe zużycie wodoru oraz uproszczenia aparatury tego procesu dadzą prawdopodobnie duże oszczędności w kosztach inwestycyjnych i produkcyjnych uwodornienia węgla. Zanim jednak będzie można tę metodę rozwinąć na większą skalę, trzeba jeszcze przezwyciężyć wiele problemów natury praktycznej (9).

Abstrahując od ulepszeń w poszczególnych stadiach procesu — bardzo istotne dla zwiększenia opłacalności zakładów uwodornienia jest podwyższenie ogólnej wydajności cieplnej tych zakładów. (15) Wynosiła ona w typowych urządzeniach niemieckich około 29%. Skinner, Dressler, Chaffee, Miller i Hirst (22) doszli na podstawie obliczeń technicznych do wniosku, że wydajność tę można by zwiększyć do około 55% po zastosowaniu pewnych modyfikacji w prowadzeniu procesu. Autorzy ci proponują następujące zmiany:

- a) Wyeliminowanie podgrzewacza pasty olejowo-węglowej. Był on jednym z najbardziej kosztownych i zarazem najmniej wydajnych urządzeń w zakładach niemieckich. Opierając się na niektórych wstępnych badaniach niemieckich (19) Hirst i współpracownicy proponują zastosować konwerty, który by spełniał jednocześnie rolę podgrzewacza. Dla podgrzania zimnej pasty wystarczy bowiem w zupełności ciepło reakcji uwodornienia. W takim konwertorze-podgrzewaczu można by wyzyskać około 70% ciepła reakcji.
- b) Wyeliminowanie spadku ciśnienia między konwertykami fazy ciekłej i gazowej. Rozprężanie produktów uwodornienia węgla z fazy ciekłej było w metodzie niemieckiej konieczne dla rozdzielania stałych substancji i oleju ciężkiego oraz średniego, które są zawarte w tych produktach. Przez zastosowanie urządzeń pozwalających na przeprowadzenie tego rozdzielania pod ciśnieniem — można by przeprowadzać pary oleju średniego bezpośrednio do konwertyków fazy gazowej, bez rozprężania i ponownego sprężania. W tym przypadku konieczne jest jednak zastosowanie w fazie gazowej katalizatora odpornego na działanie wilgoci, siarki, amoniaku, kwasów smołowych itp., które nie mogą być tą drogą usunięte z oleju średniego.
- c) Zamiast budowanych zazwyczaj konwertyków fazy gazowej (zawierających szereg stałych złóż katalizatora chłodzonych zimnym wodorem) — można by stosować konwerty, w których katalizator umieszczono by w wielu cienkich rurkach zanurzonych w kąpieli o stałej temperaturze.

#### Ekonomia procesu i nowe kierunki przerobu węgla drogą uwodornienia

Paliwa płynne z węgla otrzymywać można obok metody uwodornienia także i metodą syntynową (Fischer-Tropscha). Do niedawna można było uważać obydwie te metody jako uzupełniające się. Szczegółowe ich porównanie przeprowadził Tomasiak (23) na podstawie danych pracy zakładów niemieckich. Niektóre wnioski z tego porównania są następujące: Uwodornianie dawało jako główny produkt wysoko wartościową benzynę, metoda syntynowa natomiast — mie-

szaninę produktów (m. in. nisko wartościową benzynę, wysoko wartościowe oleje, smary, woski i związki chemiczne). Przewagę metody syntynowej nad metodą uwodornienia stanowiły nieco niższe koszty inwestycyjne, możliwość opłacalnego prowadzenia produkcji na mniejszą skalę, większa łatwość wykonania aparatury oraz większa elastyczność tej metody.

Powojenne lata przyniosły jednak zasadnicze postępy w procesie syntynowym, tak pod względem obniżki kosztów\* jak i modyfikacji produktów otrzymywanych w tym procesie (7), pozwalających na otrzymywanie bardziej wartościowych węglowodorów benzenowych. Reasumując, można by powiedzieć, że:

1) Istnieje już w chwili obecnej możliwość opłacalnego przerobu węgla na paliwa syntetyczne. Zależać to będzie oczywiście jeszcze i od lokalnych warunków surowcowych. Tak np. w krajach dysponujących tanim węglem podjęcie produkcji tego rodzaju jest najzupełniej realne.

2) Procesy uwodorniania i syntynowy, do niedawna uzupełniające się nawzajem, obecnie raczej konkurują ze sobą.

Zalety metody syntynowej, oraz wspomniane powyżej udoskonalenia tego procesu sprawiły, że poświęca się jej ostatnio znacznie więcej uwagi niż uwodornieniu. Świadczyć o tym może chociażby przewaga ilości publikacji odnoszących się do metody syntynowej w porównaniu z publikacjami poświęconymi uwodornieniu. Ponadto w latach powojennych wybudowano tylko jeden nowy zakład uwodornienia (pomyślany zresztą jako doświadczalny). Natomiast zakłady posługujące się metodą syntynową budowane są, względnie już pracują w wielu krajach (1). To wszystko musiało się niewątpliwie odzwierciedlić w kierunku rozwojowym procesu uwodornienia węgla. Wydaje się, że rola tego procesu jako środka dla otrzymywania syntetycznych paliw płynnych będzie znacznie mniejsza niż swego czasu w Niemczech. Natomiast może się ten proces stać cennym źródłem szerokiej gamy produktów aromatycznych otrzymywanych dotychczas głównie ze smoły koksowniczej, których brak odczuwa się coraz bardziej dotkliwie na rynkach światowych.

Związki tego rodzaju, jak np. pochodne antracenu i inne wyższe węglowodory aromatyczne występują bowiem w dużych ilościach w oleju ciężkim z uwodornienia (11).

Trudno w tej chwili stwierdzić, czy ten nowy kierunek zyskuje na znaczeniu. Z pewnym prawdopodobieństwem można o tym sądzić na podstawie publikacji z ostatnich lat, w których widoczne jest mianowicie nasilenie ilości prac dotyczących składu chemicznego oleju ciężkiego i średniego z uwodornienia węgla (2), (3), (6), (12), (13), (17), (18). Ponadto Kastens, Hirst i Dressler (12) donoszą o wybudowaniu zakładu produkcyjnego dla otrzymywania związków aromatycznych drogą uwodornienia węgla.

Przerób węgla w tym kierunku może być, przy zapewnieniu zbytu produktom aromatycznym, bardziej opłacalny i szybszy do zrealizowania niż uwodornienie do paliw płynnych. Dla otrzymania wyższych węglowodorów aromatycznych potrzeba bowiem węgla uwodorniać tylko w jednym stadium, co

\* Szczególnie przez obniżenie kosztów otrzymywania gazu do syntezy, które stanowiły 60—70% całości kosztów procesu syntynowego (12).

znacznie upraszcza produkcję i obniża koszty inwestycyjne. Rozpatrzmy jakie produkty można by otrzymać podczas takiego prowadzenia procesu uwodorniania węgla.

Związkami, które występują w oleju ciężkim z uwodornienia, są: pireny, koronen, karbazol oraz szereg wyższych węglowodorów aromatycznych -- cennych surowców dla produkcji barwników siarkowych i substancji o własnościach fosforencyjnych. Ilość fenoli jest również spora, lecz zależna od zawartości tlenu w pierwotnych węglach. Wydzielić je można z frakcji oleju wrzącej od 180 do 220°C. Około 30% tych fenoli składa się z kwasu karbолоwego, reszta to krezole i ksylenele. Stosując podczas uwodorniania węgla odpowiednie katalizatory, można otrzymać klarowną frakcję oleju ciężkiego wrząca między 160 a 205°C. Własności tej frakcji zbliżone są do własności olejku terpentynowego (11). Doświadczenia niemieckie wskazują, że produkt ten tzw. „hydrarsol“ nadaje się do wielu celów (np. do produkcji lakierów) lepiej nawet niż olejek terpentynowy. Wspomnieć tu jeszcze można o możliwości uzyskania podczas uwodorniania węgla dużych ilości amoniaku i ew. siarki.

Na tym jednak nie kończą się możliwości nowych dróg rozwojowych procesu uwodorniania węgla w jednej tylko fazie. Stosując bowiem nieznaczne zmiany w prowadzeniu uwodornienia w tej fazie, można otrzymać jako końcowy produkt — ciężki olej opałowy (otrzymywany dotychczas z ropy naftowej). Wskutek ogólnych tendencji do przetwarzania jak największych ilości ropy naftowej na niskowrzące węglowodory, cena oleju opałowego, podobnie zresztą jak i zapotrzebowanie na ten olej, stale wzrasta. Już w roku 1948 rozważano możliwość produkcji oleju ciężkiego tą drogą (12).

Kierunkiem pozwalającym na bardziej opłacalną produkcję paliw syntetycznych z węgla wydaje się być również uwodornianie smoły wyciekowej, pogazowej i koksowniczej. Przerób tych surowców sprawia mniej trudności niż uwodornianie węgla, a ponadto pozwala na mniejsze zużycie wodoru.

#### Literatura

1. Ancn. Chemical Age, 64, 458 (1951),
2. Basu A.N., Glenn R. A., Fuel, 29, 134 (1950),

3. Batchelder H. R., Dressler R. G. et al, US Bur Mines. Rept. Invest. 4775 marzec (1951),
4. Clark E. L., Pelipetz M. G., Storch H. H., Weller S., Schreiber S., Ind. Engng Chem, 42, 861 (1950),
5. Cockram C., Hirst L. L., Bottrop Wellheim Hydrogenation Plant CIOS, Rept. XXX, 104,
6. Dewalt C. H., Glenn R. A., Acetylation of coal hydrogenation products with acetic anhydride in pyridine, Referat na 118 posiedzeniu Amer. Chem. Soc., wrzes. (1950),
7. Ejodus Ja. T., Usp. Chimii, 19, 33 (1950),
8. Gojchrach J. M., Pinjagin N. B., Chimia i technologia iskusstwiennogo židkogo topliwa, Gostoptechizdat, Moskwa (1950),
9. Hall, C.C., J. Inst. Fuel, 23, 148 (1950),
10. Kandiner H. J., Hiteshue R. L., Clark E. L., Chem. Eng. Progr., 47, 392 (1951),
11. Kastens M. L., Hirst L. L., Chaffee C. C., Ind. Eng. Chem. 41, 870 (1949),
12. Kastens M. L., Hirst L. L., Dressler R. G., Ind. Eng. Chem. 44, 450 (1952),
13. Katz M., Glenn R. A., Titration of coal hydrogenation products in ethylene diamine, Ref. na 118 posiedz. Amer. Chem. Soc. wrzesień (1950),
14. Kirkby W. A., Fuel, 28, 41 (1949),
15. Lenda S., Paliwa, 30, 8 (1950),
16. Łozowoj A. W., Dżakowa M. K., Hidrogenizacja topliw w SSSR Gostoptechizdat, Moskwa (1940),
17. Neuworth M. B., Journ. Amer. Chem. Soc. 69, 1653 (1947),
18. Orchin M., Storch H. H., J. Soc. Chem. Ind., 69, 121 (1951),
19. Rank W., Guenther, Liquid and vapour phase operations. Discussions at Politz, Tech. Oil Mission, Reel 170, frame 534,
20. Rappoport I. B., Iskusstwiennoje židkoje topliwo. Cz. I. Gostoptechizdat. Moskwa (1949),
21. Savich T. R., Pelipetz M. G., Budy W. A., Friedman S., Clark E. L., Ind. Eng. Chem. 41, 968 (1949),
22. Skinner L. C., Dressler R. G., Chaffee C. C., Miller S. G., Hirst L. L., Ind. Engng Chem. 41, 87 (1949),
23. Tomasik Z., Nafta, 8, 46, 69 (1952),
24. Weller S., Pelipetz M. G., Friedman S., Storch H. H., Ind. Eng. Chem., 42, 330 (1950),
25. Weller S., Pelipetz M. G., Kuhn M., Friedman S., Clark E. L., Ind. Eng. Chem., 41, 972 (1949),

## Racjonalizacja na stopniu inżynierskim

Z. Kukulski

Zasadniczą cechą racjonalizatorstwa na szczeblu inżynierskim winien być atak na sam proces technologiczny w oparciu o cały zasób wiedzy teoretycznej i praktycznej z danej dziedziny. Napisałem świadomie „atak“, bo penetracja i wdarcie się w tajniki procesu powinno być nie zaspokojeniem jedynie osobistych zainteresowań badacza, lecz świadomie zaplanowanym, obmyślnym i przeprowadzonym dążeniem do wykrycia źródła usterek oraz opracowania środków zaradczych i usprawnień dających w efekcie zwiększenie wydajności, a tym samym wyższe osiągnięcia produkcyjne i gospodarcze.

Nie ma procesów przebiegających bez strat, nie ma aparatury, której wydajność wynosiłaby 100%, jednocześnie jednak niemal w każdym procesie i w każdej aparaturze istnieją źródła lokalnych niedomagań, które należy wykryć i usunąć.

Najgorszą postawą jest bierne przyjmowanie otrzymanych z instalacji tak zwanych wyników gwarancyjnych lub przekreślanie z góry wszelkiej twórczej inicjatywy poprawy. Tylko uporczywe dociekanie, tylko stałe dążenie do odkrywania coraz to nowych tajników przyrody lub doskonalenia znanych gwarantuje prawdziwy rozwój i postęp wiedzy technicznej.



Inżynier pracujący w fabryce ma na tym odcinku ogromne pole do popisu. Dla niego aparatura to nie tylko pewna ilość stałych i ruchomych elementów, ale to przede wszystkim proces fizyko-chemiczny, czy termodynamiczny, to żywe zjawisko przyrodnicze podporządkowane człowiekowi.

Racjonalizatorstwo inżynierskie, w odróżnieniu od racjonalizatorstwa robotniczego, które ze względu na swoje obserwacyjne źródło ma cechy raczej pewnej przypadkowości, powinno być prowadzone planowo i powinno opierać się na ściśle sprecyzowanej metodycie postępowania. Oto jej punkty:

- 1° Dokładna znajomość teoretyczna procesu oparta na fachowej literaturze i starannym poznaniu badanej aparatury.
- 2° Praktyczne zapoznanie się z pracą wszystkich elementów układu, aby orientować się w ich obsłudze nie gorzej niż stała załoga.
- 3° Przeprowadzenie szczegółowych pomiarów całego procesu w zakresie umożliwiającym wykonanie pełnego bilansu ilościowego i energetycznego.
- 4° Wykonanie obliczeń bilansowych, ujęcie wykreślne wyników, analiza i wyciągnięcie wniosków.

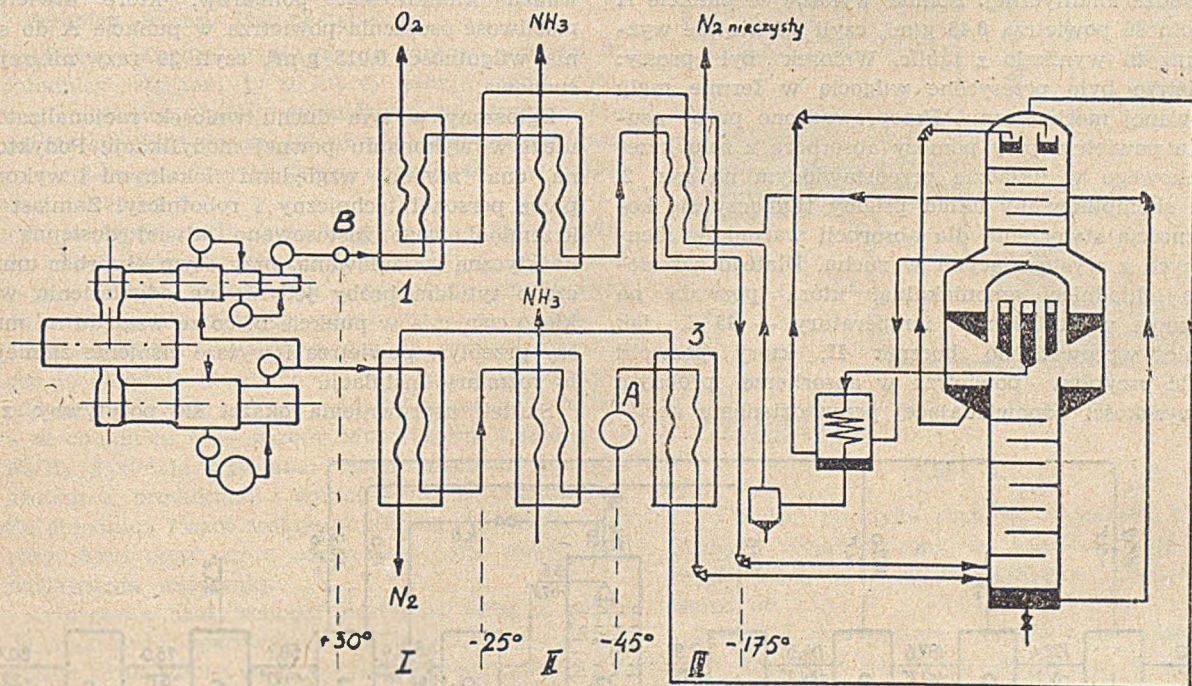
Z powyższego zestawienia zadań wynika, że sprawa nie jest łatwa. Inżynier-racjonalizator powinien odznaczać się gruntownym przygotowaniem teoretycznym, dużą praktyką, umiejętnością wykonywania pomiarów i obliczeń, ciekawością i wnikliwością badacza, a jednocześnie dużym zmysłem praktycznym i umiejętnością wyciągania realnych wniosków.

jonalizatorskie dla poprawy wydajności procesu, jego ekonomii i efektu gospodarczego.

**Przykład 1:** Przedłużenie okresu pracy /aparatu do rektyfikacji powietrza przez zastosowanie osuszania wstępnego.

Produkcja nawozów azotowych wymaga azotu, który otrzymujemy z powietrza drogą rektyfikacji. Rys. 1 przedstawia schematycznie aparaturę pracującą w jednej z naszych fabryk dostarczoną przez światowej sławy firmę niemiecką Linde. Aparatura działa w następujący sposób:

Powietrze doprowadzone do 5-stopniowego kompresora sprężane jest w 80% w dwóch stopniach kompresora do ciśnienia około 5 at i w 20% — w pięciu stopniach tegoż kompresora do ciśnienia około 100 at. Między pierwszym a drugim stopniem kompresora całkowita ilość powietrza przechodzi przez skrubler zraszany ługiem sodowym. Po każdym stopniu kompresora powietrze chłodzone jest w chłodnicy międzystopniowej do temperatury około  $+30^{\circ}\text{C}$ . W tej temperaturze powietrze wchodzi do aparatury rektyfikacyjnej dwiema drogami, a mianowicie przez odgałęzienia niskiego i wysokiego ciśnienia. W obu odgałęzieniach powietrze poddawane jest trzem etapom chłodzenia przez wymianę ciepła z opuszczającymi aparaturę zimnymi gazami tlenem i azotem (etap I i III) oraz przez dodatkowe chłodzenie powietrza odparowującym amoniakiem (etap II). Osiągane temperatury po każdym etapie chłodzenia wynoszą kolejno  $-25^{\circ}\text{C}$ ,  $-45^{\circ}\text{C}$  i  $-175^{\circ}\text{C}$ . Obserwacja ruchowa wykazała szybkie oblodzenie się wstępnej chłodnicy tlenowej (1) na drodze powietrza wy-



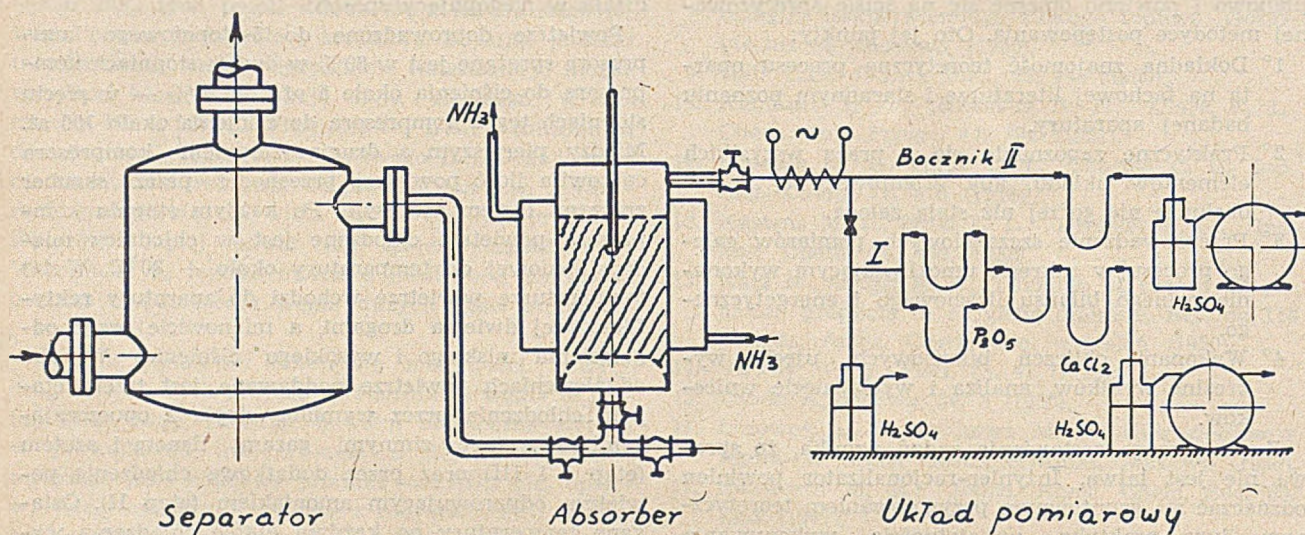
Rys. 1.

Na podstawie wieloletniej praktyki ruchowej podałem poniżej kilka przypadków racjonalizacji inżynierskiej zastosowanej lub zaproponowanej w procesach, które pozornie robiły wrażenie ostatecznie opracowanych. Zgłębienie technologii tych procesów, dokładna analiza ruchu, wykonanie szczegółowych pomiarów oraz bilansów ilościowych i cieplnych pozwoliły wykryć szereg niedomagań i zgłosić wnioski ra-

sokiego ciśnienia i chłodnicy głównej (3) na drodze powietrza niskiego ciśnienia. Z punktu widzenia teoretycznego specjalnie dziwne wydawało się oblodzenie chłodnicy 3, gdyż powietrze niskiego ciśnienia po ochłodzeniu wstępnym w chłodnicy azotowej i amoniakalnej powinno być praktycznie suche. W warunkach panujących w punkcie A, tzn. przy  $t = -45^{\circ}\text{C}$  wilgotność powietrza w stanie nasyconym wynosi na

podstawie tablic 0,07 g/m<sup>3</sup>. Skrupulatne obliczenia przeprowadzone przy założeniu takiej wilgotności nie potwierdziły możliwości tak szybkiego oblodzenia się chłodnic jak to stwierdzono w ruchu. Należało sprawdzić stan faktyczny przy pomocy pomiaru. Warunki pomiaru nie były łatwe ze względu na niską temperaturę powietrza i małą zawartość wilgoci. Jako środek absorpcyjny wybrano pięciotlenek fosforu (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), którego czułość wynosi 0,00002 g/m<sup>3</sup> wykrywanej wilgoci. Zastosowano układ pomiarowy pokazany na

zeniu żelu krzemionkowego w warunkach ruchu, tzn. około 2 l powietrza /cm<sup>3</sup> żelu krzemionkowego/ godz bez zakłócenia dokładności pomiaru w odgałęzieniu pomiarowym. W odgałęzieniu tym przyływ nie powinien (przy zastosowaniu P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) przekraczać 6 l/godz. W absorberze próbnym wynosił on w warunkach jak wyżej około 900 l/godz. Grzejnik elektryczny umieszczony po absorberze zastosowano celem zapewnienia dokładnego wchłonięcia wilgoci przez układ pomiarowy.



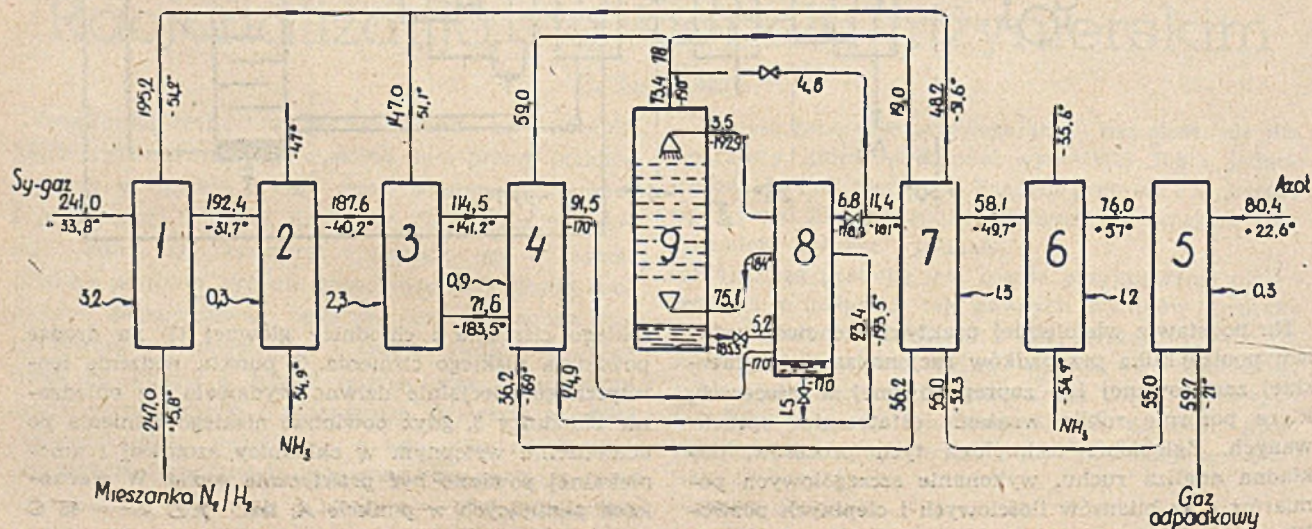
Rys. 2

rys. 2. Ważenie U-rurek przeprowadzono oczywiście na wadze analitycznej. Pomiar wykazał w punkcie A wilgotność powietrza 0,45 g/m<sup>3</sup>, czyli 6,5-krotnie wyższą niż to wynikało z tablic. Wniosek był prosty: powietrze było przesycone wilgocią w formie mgły porywanej mechanicznie. Przeprowadzono próby osuszenia powietrza przy pomocy absorbera z żelu krzemionkowego w układzie przedstawionym na rys. 2. Dość skomplikowany układ próbny tłumaczy się koniecznością stworzenia dla absorpcji warunków identycznych z występującymi w ruchu. Dlatego zastosowano chłodnicę amoniakalną, która pozwala na uzyskanie w absorberze temperatury — 45°C, jak również wprowadzono bocznik II, który pozwolił ustalić przyływ powietrza w absorberze próbnym na wysokości odpowiadającej przewidzianemu obciążeniu

Na powyższej aparaturze próbnej autor przeprowadził kilkadziesiąt pomiarów, które stwierdziły możliwość osuszenia powietrza w punkcie A do stopnia wilgotności 0,015 g/m<sup>3</sup>, czyli 30 razy niższej niż ruchowa.

Zgłoszony w tym duchu wniosek racjonalizatorski uległ w wykonaniu pewnej modyfikacji. Podyktowana ona została względami lokalnymi i wykonana przez personel techniczny i robotniczy. Zamiast żelu krzemionkowego zastosowano łatwiej dostępną sodę kaustyczną granulowaną, przy czym absorber umieszczono tytułem próby jedynie na odgałęzieniu wysokiego ciśnienia w punkcie B, co ze względu na mniejszy przepływ powietrza i wyższe ciśnienie zmniejszyło rozmiary instalacji.

Skutek usprawnienia okazał się pozytywny, zgod-



Rys. 2.

nie z przewidywaniami. Aparat, którego najdłuższy okres pracy trwał 1200 godzin (wg gwarancji 1000 godzin) przedłużył swoją „żywołność” do blisko 2000 godzin. W wyniku osiągnięto oszczędność 60.000.— zł rocznie i wzrost produkcji o ok. 67%.

**Przykład 2:** Wykorzystanie gazów odpadkowych z procesu rektyfikacji gazu do syntezy amoniaku.

Produkcja amoniaku drogą syntezy z azotu o wodoru wymaga uprzedniego przygotowania stechiometrycznej mieszanki tych dwóch gazów zawierającej 25% azotu i 75% wodoru.

W metodzie niskotemperaturowej azot otrzymujemy z rektyfikacji powietrza, wodór zaś — z gazów technicznych bogatych w wodór. Z gazów tych usuwamy uprzednio szkodliwe dla syntezy amoniaku składniki, jak  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$  drogą wymycia w normalnej ( $\text{CO}_2$ ) lub niskiej temperaturze ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ). Proces mycia gazu do syntezy i mieszania otrzymanego czystego wodoru z azotem odbywa się w specjalnej aparaturze, której schemat podano na rys. 3. Składa się ona z szeregu wymienników cieplnych, w których produkty wchodzące, tzn. gaz do syntezy i azot ochładzane są stopniowo przez produkty wyjściowe, czyli mieszanek  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$  i wykroplone gazy odpadkowe. W szczególności gaz do syntezy zostaje ochłodzony do takiej temperatury, w której wszystkie składniki (za wyjątkiem wodoru) ulegają wykropleniu, przy czym kolejność wykraplania odpowiada temperaturom skraplania poszczególnych gazów. Temperatury te przy ciśnieniu atmosferycznym wynoszą:  $\text{CH}_4$  —  $164^\circ\text{C}$ ,  $\text{O}_2$  —  $183^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}$  —  $190^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$  —  $195,7^\circ\text{C}$ . Dla porównania podamy, że temperatura skraplania wodoru wynosi —  $252,8^\circ\text{C}$ .

Przebieg procesu jest następujący:

Sprężony do ok. 10 at. gaz do syntezy wchodzi do chłodnicy wstępnej 1, w której oddaje ciepło gotowej mieszance  $\text{N}_2/\text{H}_2$ , wychodzącej do syntezy. Podobnie sprężony do ok. 100 at. azot oddaje część swego ciepła wychodzącym gazom odpadkowym w chłodnicy wstępnej 5.

W następnej fazie zarówno gaz jak i azot wchodzi do odparowywaczy amoniakalnych 2 i 6, gdzie ulegają dalszemu ochłodzeniu i oddawane ciepło służy do odparowania ciekłego amoniaku.

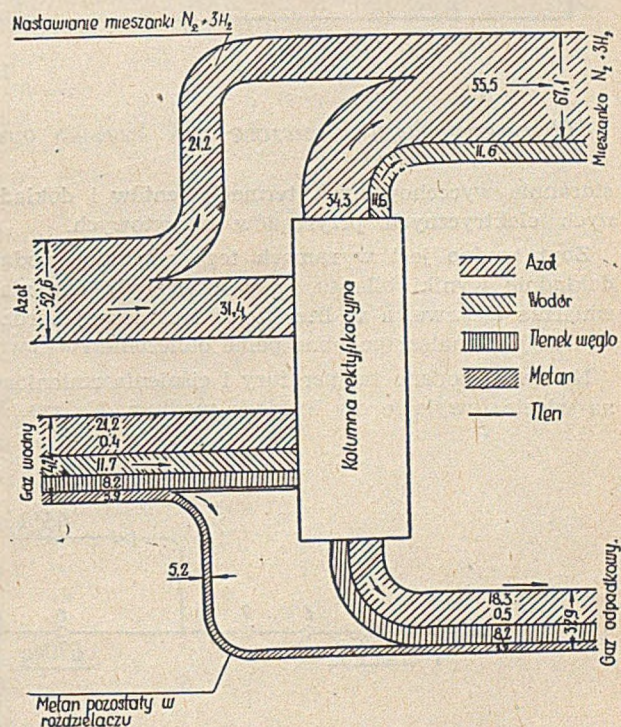
Po schłodzeniu wstępnym gaz do syntezy przechodzi do chłodnic głównych 3 i 4, gdzie w chłodnicy 3 oddaje ponownie swoje ciepło mieszance  $\text{N}_2/\text{H}_2$ , a w chłodnicy 4 — gazom odpadkowym i mieszance  $\text{N}_2/\text{H}_2$ . Podobna wymiana ciepła zachodzi między azotem a produktami wyjściowymi w chłodnicy 7. Za chłodnicą 7 azot zostaje odprężony ze 100 do 10 at przy czym część azotu oddzielamy dla dokładnego nastawienia mieszanki.

Odprężony azot wchodzi następnie wraz z gazem do syntezy do odparowywacza 8. Tutaj następuje ostateczne ochłodzenie obu produktów wejściowych, a ciepło ich służy do odparowania ciekłych gazów odpadkowych. Temperatura w odparowywaczu jest już na tyle niska, że metan zawarty w gazie do syntezy wykrapla się i zostaje w oddzielaczu umieszczonym w dole wymiennika.

Z odparowywacza ciekły azot przechodzi do kolumny rektyfikacyjnej 9., gdzie ściekając z góry poprzez szereg półek zrasza wznoszący się ku górze gaz do syntezy. W zetknięciu z ciekłym azotem zawarty w gazie do syntezy tlenek węgla i resztki metanu

zostają wykroplone oddając utajone ciepło parowania na odparowanie spływającego azotu. W ten sposób w górze kolumny odpywa mieszanina dwóch gazów: wodoru i azotu, przy czym wodór jest w pewnym nadmiarze w stosunku do wymaganej proporcji 3:1.

Brakujący azot uzupełniamy doprowadzając azot przez odgałężenie przed odparowywaczem. Jak widać z powyższego opisu, jako produkty wyjściowe otrzymujemy mieszanek azoto-wodorową, która w całości odprowadzana jest do syntezy amoniaku, oraz gaz odpadkowy stanowiący mieszaninę tlenku węgla i metanu z ewentualną domieszką azotu i tlenu. Ilościowo gaz odpadkowy stanowi nie mało, bo aż 33% produktów wyjściowych (porównaj rys. 4). Konieczność wykorzystania tak cennych produktów ubocznych jak metan i tlenek węgla nasuwała się sama przez się. Odprowadzanie tych gazów do spalania pod kołkami elektrowni (jak to praktykowano przed wojną) wydawało się rażącym marnotrawstwem, zwłaszcza w fabryce, w której zarówno metan jak i tlenek węgla stanowią cenne surowce do produkcji amoniaku i metanolu.

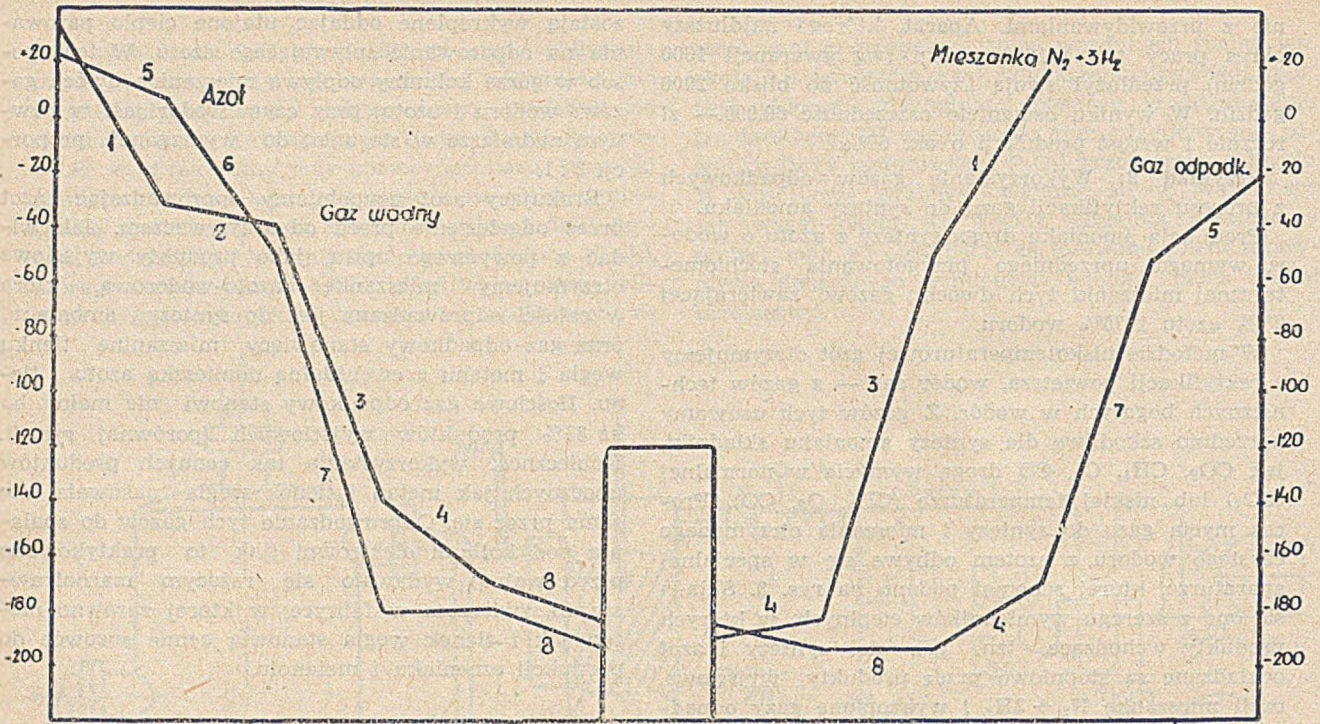


Rys. 4.

Co więcej praktyka ruchowa wykazała, że gaz odpadkowy doprowadzony do palników kotłowych nie zapala się i wymaga uzupełniania czystym gazem ziemnym.

Z chwilą zaprzestania opalania kotłów gazem ziemnym gaz odpadkowy wypuszczano w powietrze. Ponieważ przeprowadzona analiza gazu odpadkowego wykazała również dużą zawartość azotu, stało się to między innymi impulsem do przeprowadzenia przez autora szczegółowego bilansu ilościowego i cieplnego całej instalacji, co nie było sprawą łatwą.

Zainstalowano w ruchu ok. 70 punktów pomiarowych, przy czym zakres mierzonych temperatur wynosił od  $+50^\circ\text{C}$  do  $-200^\circ\text{C}$ , zakres mierzonych ciśnień — od 200 do 0,1 at. Specjalnie trudny był pomiar bardzo niskich temperatur, który wymagał



Rys. 5.

Objasnienie: Cyfry umieszczone obok krzywych oznaczają numery aparatów, w których zachodzi wymiana ciepła

starannie wycechowanych termoelementów i dokładnych elektrycznych przyrządów odczytowych.

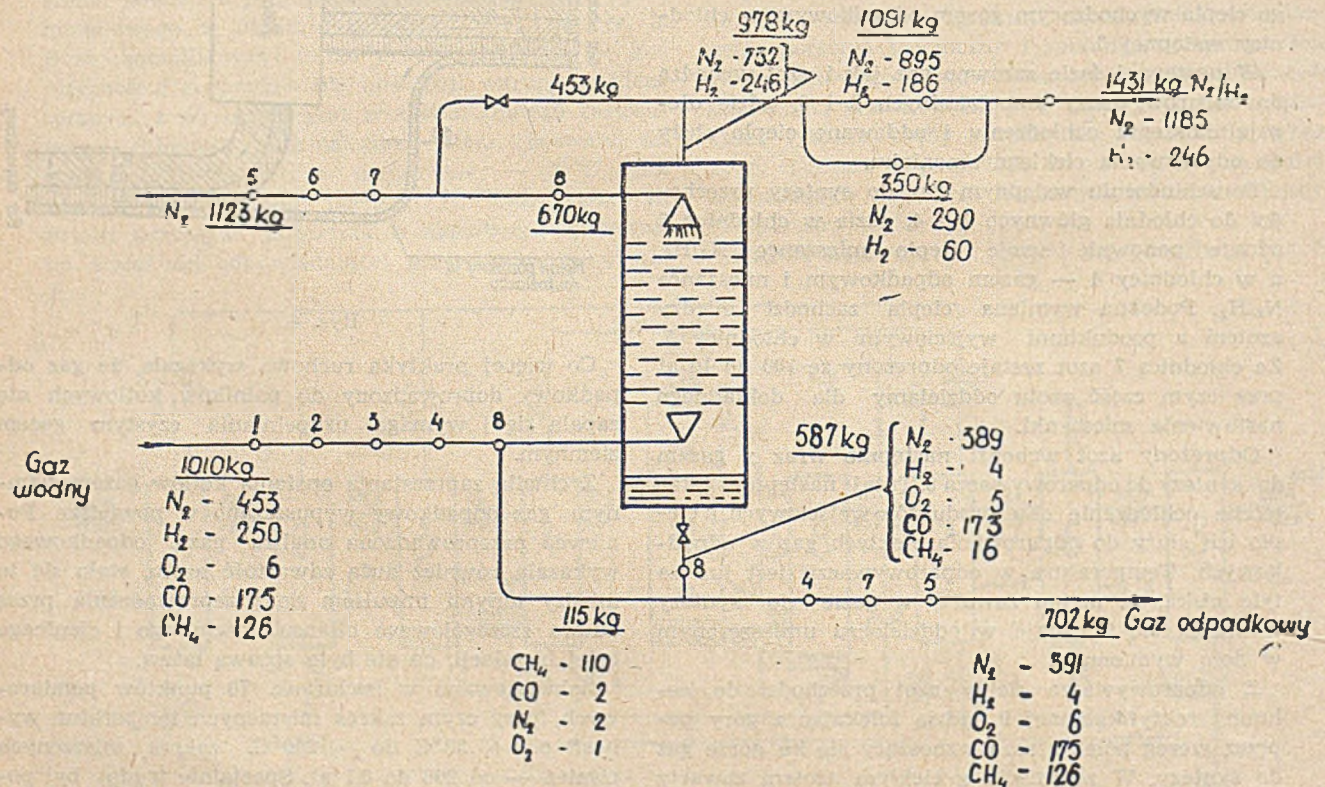
Zbyt trudno jest w ramach tego artykułu podać dokładnie wyniki bilansu, jakkolwiek były one niezmiernie ciekawe, a w literaturze technicznej bardzo trudno jest znaleźć podobne pełne obliczenia ruchowe.

Na rys. 3 podano temperatury i ciśnienia zmienione na wlocie i wylocie dla każdego medium. Na rys. 5

widzimy ciekawy wykres chłodzenia produktów wejściowych i podgrzewania wyjściowych.

W ramach bilansu obliczony został również przebieg wymiany ciepła (zimna) w każdym z wymienników zestawiony w formie wykresu Sankey'a dla całej instalacji.

Bilans wykazał, że uzyskanie żądanego przez syntezę amoniaku stopnia oczyszczenia gazu od CO wy-



Rys. 6.

maga stosowania w kolumnie rektyfikacyjnej znacznego nadmiaru ciekłego azotu i tym samym wyklucza możliwość całkowitego jego odparowania. Znaczna część tego azotu ścieka wraz z wykroplonym tlenkiem węgla na dno kolumny rektyfikacyjnej.

Na rys. 6. podane zostały wyniki bilansu ilościowego wszystkich składników w poszczególnych punktach instalacji. Jak widać z tego zestawienia, skład gazu odpadkowego w poszczególnych punktach instalacji przedstawia się w sposób następujący:

(% wagowe)	CO	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Gaz odpadkowy w dole odparowywacza	1,7	95,6	1,7	1,0	—
Gaz odpadkowy w dole kolumny	29,5	2,7	66,4	0,8	0,6
Gaz odpadkowy na wylocie z aparatury	24,9	18,0	55,7	0,8	0,6

Jak widzimy z powyższych danych w dole odparowywacza zbiera się (zgodnie z intensją projektanta aparatury i doświadczeniami z ruchu) niemal czysty metan.

W dole kolumny rektyfikacyjnej zbiera się w ogromnej przewadze azot i w znacznie mniejszej ilości tlenek węgla. Ilość metanu wykroplonego w kolumnie jest już prawie bez znaczenia. Gaz odpadkowy wylotowy, jako mieszanina obu poprzednich wykroplin, zawiera w przewadze azot, a następnie tlenek węgla i metan. W świetle tych wyników nie należy się dziwić, że gaz odpadkowy nie chciał się zapalać.

W następstwie powyższego bilansu autor wyciągnął następujące wnioski, które zgłosił jako wnioski racjonalizatorskie:

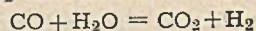
1. Metan zbierający się w dole odparowywacza nie powinien być mieszany z gazem odpadkowym CO/N<sub>2</sub> zbierającym się w dole kolumny rektyfikacyjnej, lecz odprowadzany do specjalnej aparatury dla przerobu na amoniak lub metanol.
2. Mieszanina CO/N<sub>2</sub> powinna być odprowadzona bądź na dział konwersji gazu wodnego dla wykorzystania obu składników do produkcji amoniaku, bądź też na dział syntezy metanolu w celu wykorzystania CO.

Realizacja wniosku pierwszego powoduje oczywiście pozbawienie instalacji pewnej liczby frigorii, które oddawał wykroplony metan. Jednakże szczegółowe obliczenie wykazało, że strata ta nie zakłóci równowagi cieplnej aparatu. Z drugiej strony uzyskamy tą drogą 110 kg/godz. czystego metanu, a w skali produkcyjnej zakładu ok. 0,3 t/godz. CH<sub>4</sub>, co przy przerobie na amoniak odpowiada dodatkowej produkcji około 10 t amoniaku na dobę, a w skali rocznej przedstawia wartość około 7 milionów zł.

Przy przerobie na metanol odpadkowego metanu wystarcza dla instalacji produkującej 5 ton metanolu na dobę wartości rocznej około 4 miliony zł.

Realizacja drugiego wniosku pozwoli wykorzystać w pełni w aparaturze niskotemperaturowej frigorie zawarte w mieszaninie CO/N<sub>2</sub>, a następnie przerobić CO bądź na amoniak, bądź na metanol.

Przeróbka CO na amoniak wymaga skierowania mieszaniny CO/N<sub>2</sub> na dział konwersji, gdzie w reakcji:



każda objętość CO wyzwoli z pary wodnej dwie objętości wodoru potrzebnego do syntezy amoniaku.

Wykorzystanie całkowitej ilości gazu odpadkowego w skali zakładu (3 aparatury w ruchu) pozwoli na dodatkową produkcję ok. 8 t NH<sub>3</sub> na dobę o wartości rocznej ok. 5,6 miliona zł, a ponadto dostarczy część potrzebnego dla produkcji azotu oszczędzając pracę aparatów do rektyfikacji powietrza.

Przy wykorzystaniu odpadkowej mieszaniny CO/N<sub>2</sub> do produkcji metanolu możemy w skali zakładu otrzymać ok. 4,7 t metanolu na dobę, tzn. ilość zbliżoną do tej, jaką pozwala otrzymać odpadkowy metan. Rzecz jasna, że nie wchodzi tu w rachubę samowystarczalna produkcja metanolu z gazu odpadkowego, przy rozkładzie metanu konieczne jest bowiem doprowadzenie pary wodnej, z której otrzymujemy zasadniczą ilość tlenu węgla potrzebnego do syntezy metanolu. Może być zatem jedynie mowa o uzupełnieniu gazami odpadkowymi surowców potrzebnych do produkcji.

Omówiony wyżej dość szczegółowo bilans aparatu do rozkładu gazu do syntezy pozwolił na wysunięcie jeszcze dwóch wniosków bardziej ogólnej natury, które mogą wpłynąć na zmianę technologii niskotemperaturowej przygotowania mieszaniny stechiometrycznej dla syntezy amoniaku.

Jeden to propozycja uzupełnienia instalacji przez nadbudowanie na odparowywacz dodatkowej kolumny rektyfikacyjnej do rozdziału mieszaniny CO/N<sub>2</sub>. Sprawa ta nie jest prosta i wymagałaby przeliczenia przez dobrego specjalistę-rektyfikatora. W każdym razie w instalacjach starych taka zmiana się nie opłaca.

Drugi z wniosków dalej idących wynika ze stwierdzenia podczas przeprowadzonych pomiarów inwersji efektu Joule-Thomson'a w bardzo niskich temperaturach. W opisanym wyżej procesie chłodzenia i skraplania gazów wykorzystany jest tzw. efekt Joule-Thomson'a polegający na obniżaniu temperatury gazu przez ekspansję na wentylu dławiącym ciśnienie. Śledząc tę sprawę na wykresie entropowym dla azotu, możemy stwierdzić, że jeśli azot o temperaturze + 20°C sprężony do ciśnienia 100 at zdławimy wentylem do 10 at, to temperatura obniży się do -2,5°C.

Jeżeli z kolei azot o temperaturze -2,5°C i ciśnieniu 100 at zdławimy do 10 at, to temperatura obniży się do -27°C itd.

W ten sposób doprowadzając do aparatury sprężony azot ciepły, rozprężając go wentylem i wykorzystując uzyskany spadek temperatury do ochłodzenia następnej porcji wchodzącego azotu, możemy stopniowo obniżyć temperaturę aż do skroplenia gazu. Na tym polega tzw. „najeżdżanie“ aparatu zmierzające do uzyskania pewnej ilości ciekłych gazów niezbędnych do utrzymania równowagi procesu.

W temperaturach bardzo niskich odpowiadających warunkom pracy aparatu efekt wyżej opisany ulega odwróceniu, tzn. temperatura azotu przy dławieniu wzrasta zamiast maleć. W badanym przypadku azot o temperaturze -181° rozprężony ze 100 na 10 at podniósł swoją temperaturę do -178,8°C. Nie był to przypadek, gdyż na taką inwersję efektu Joule-Thomson'a w zakresie bardzo niskich temperatur wskazuje wyraźnie wykres entropowy „i-s“ dla azotu. Ten negatywny efekt jest tym wyższy, im wyższe jest ciśnienie.

W związku z powyższym nasuwa się myśl zastosowania w pracy aparatów niskotemperaturowych do mycia gazów i produkcji mieszanki ciśnien nie wysokich, lecz średnich, np. 35—40 at.

Ciśnienie takie, jako wyższe od ciśnienia krytycznego azotu wynoszącego 33,49 at, z jednej strony wystarcza dla uniknięcia przy dławieniu przejścia przez obszar dwuskładnikowy pary wilgotnej nasyconej (co w tego typu aparaturze jest specjalnie nieprzyjemne), a z drugiej strony pozwala na uzyskanie niezbędnego stopnia „zamrożenia“.

Korzyści z takiego rozwiązania, które wyrażają się przede wszystkim przez zmniejszenie energii na sprężanie azotu, nie wymagają bliższego uzasadnienia. Rzecz jasna, że zmiana tego rodzaju opłacalna jest jedynie w nowo projektowanej aparaturze.

Podane wyżej dwa przykłady racjonalizacji, a zwłaszcza przykład 2 wskazuje wyraźnie jak wiele można uzyskać w instalacjach i zakładach przez analizę nawet tych procesów technologicznych, które mają za sobą autorytet firm o światowej sławie.

W dobie planu 6-letniego, kiedy dzień po dniu rodzą się nowe instalacje, nowe fabryki, nowe kombinaty kosztem ogromnego nakładu sił ludzkich i funduszy państwowych, nie wolno nam czekać jedynie na zwiększenie efektów gospodarczych przez przejmowanie do ruchu nowych obiektów. Należy z całą wnikliwością, śmiałością i uporem analizować obiekty już czynne i szukać w nich źródeł usprawnień, źródeł intensyfikacji produkcji źródeł obniżki kosztów własnych. Trzeba naśladować radziecką metodę inż. Kowalowa, podejmując planowo i metodycznie rewizję dotychczasowych metod, układów i warunków pracy. Hasło planowej racjonalizacji powinno być naczelnym hasłem wszystkich inżynierów i techników.

Tylko przez połączenie efektów nowo wznoszonych inwestycji z jednoczesną intensyfikacją i usprawnieniem dotychczas czynnych obiektów zrealizujemy zwycięsko i przedterminowo Plan 6-letni, jako fragment rozwoju sił gospodarczych Polski Ludowej.

## Zagadnienie obniżki kosztów własnych w przemyśle chemicznym

M. Niesiolowski

Mówiąc o zagadnieniach kosztów własnych lub ich obniżki w poszczególnych przemysłach czy zakładach produkcyjnych, najczęściej traktuje się te sprawy jako wchodzące w zakres zagadnień finansowych lub rachunkowo-księgowych, a rzadko kiedy widzi się w nich zagadnienia techniczne.

W rzeczywistości rola księgowości jest w odniesieniu do tych zagadnień zasadniczo bierna, co wynika z faktu, iż do zadań księgowości należy rejestracja działalności gospodarczej zakładu, przetłumaczenie jej na język finansowy i rachunkowo-księgowy jej ujęcie. Czynna rola księgowości ogranicza się do kontroli działalności zakładu poprzez analizę bilansów i kalkulacji wynikowych i zwrócenie uwagi na ew. niekorzystne kształtowanie się wyników finansowych działalności gospodarczej przedsiębiorstwa.

Bezpośredni i faktyczny wpływ na kształtowanie się kosztów własnych w zakładzie ma przede wszystkim

### Literatura

1. G. Claude — La lipuefaction des gases dans des basses temperatures Paris — 1932.
2. C. Linde — Luftverflüssigungsanlagen, Dresden — 1935.
3. E. Kirschbaum — Destillier und Rektifiziertechnik, Dresden — 1940.
4. K. F. Pawłow — Primery i zadaczi po kursu procesow i aparatow chemiczskoj technologii, Moskwa-Leningrad — 1950.
5. O. Kautsch — Das Kieselsauregel und Bleicherden — Berlin 1935.
6. F. Bosnjakovic — Technische Thermodynamik. Dresden, Leipzig — 1937. Chemical Engineers' Handbook, New York, London, Toronto 1950.
7. V. Fischer — Luftzerlegung mit Argongewinnung, V. D. I. Verfahrenstechnik, 1938.
8. V. Fischer — Gewinnung von Wasserstoff aus Koksofengas, V. D. I. Verfahrenstechnik, 1938.
9. F. Meyer — Z. angew. Chemie 37, 209, (1924)
10. E. Krull — Z. d. V. d. I., 70, 907 (1936)
11. Z. Kukulski — Bilans aparatu do rozkładu gazu wodnego  
Bilans konwersji gazu wodnego  
Bilans rozkładni metanu syst. Bamag'a.  
(Opublikowane w maszynopisach w aktach Wydz. Techn. Z. Azot im. F. Dzierżyńskiego oraz Lab. Bad. Z. Azot W Chorzowie).

pion produkcyjno-techniczny i załoga. One też decydują o pomyślnych lub niepomyślnych wynikach działalności gospodarczej zakładu, nie tylko w odniesieniu do realizacji planów produkcji, ale w tej samej prawie mierze na odcinku kształtowania się kosztów własnych.

Ta czynna rola pionu technicznego w zagadnieniu obniżki kosztów własnych występuje specjalnie silnie w przemyśle chemicznym.

Mówiąc o kosztach własnych przemysłu chemicznego, trzeba stwierdzić, iż trzy największe składniki kosztów własnych (w ujęciu funkcjonalnym) to: koszty materiałów bezpośrednich (przeważnie surowców), koszty wydziałowe oraz koszty robocizny bezpośredniej. W poszczególnych branżach przemysłu chemicznego problem ten przedstawiał się w roku 1951 (wg bilansów) w sposób podany na tabl. I.

TABELA I

Udział kosztów materiałów bezpośrednich i wydziałowych w ogólnych kosztach produkcji towarowej w %

Przemysł	Udział w kosztach własnych produkcji			Pozostałe koszty
	Materiałów bezpośrednich w %	Kosztów wydziałowych w %	Razem	
Nieorganiczny	35,0	46,6	81,6	18,4
Kwasu siarkowego i nawoz. fosf.	72,1	12,9	85,0	15,0
Syntezy chemicznej	67,0	23,2	90,2	9,8
Barwników i półprod.	73,4	16,0	89,4	10,6
Farmaceutyczny	87,9	6,4	94,3	5,7
Papierniczy	60,8	20,7	81,5	18,5
Włókien sztucznych	44,7	35,3	80,0	20,0
Gumowy	76,1	10,0	86,1	13,9
Farb i lakierów	85,0	4,5	89,5	10,5
Gazów technicznych	31,0	31,2	62,2	37,8
Budowy zakł. chem.	33,4	26,7	60,1	39,9
Ogółem przemysł chemiczny podległy M. P. Chem.	66,0	19,0	85,0	15,0

W roku 1952 układ ten ulegnie zmianom wynikającym z faktu, iż w roku tym wyeliminowano olbrzymią większość tzw. typowych pół produktów. (Pozostają jedynie: celuloza, ścier, kwas siarkowy, fenol, półkoks i energia elektryczna).

W roku 1951 ilość ich była dosyć znaczna, gdyż wynosiła ca 60. Niemniej jednak koszty materiałów bezpośrednich i koszty wydziałowe wynoszą dla całego przemysłu chemicznego wg planu na rok 1952 blisko 80% ogółu kosztów własnych produkcji towarowej. Obrazują to następujące liczby:

Materiały bezpośrednie . . . . .	56,1%
Koszty wydziałowe . . . . .	22,9%
razem	79,0%
robocizna bezpośrednia . . . . .	7,3%
koszty ogólnofabryczne . . . . .	6,2%
koszty zbytu . . . . .	4,3%
wszystkie inne koszty i usługi . . . . .	3,2%
ogółem —	100%

Bezpośredni i faktyczny wpływ na kształtowanie się kosztów materiałów bezpośrednich (a więc głównie surowców) ma pion produkcyjny, zarówno od strony kierownictwa technicznego jako też załogi. Odpowiednio wysoka wydajność surowców (a więc tym samym niskie normy ich zużycia), jak również innych materiałów bezpośrednich decydują o pomyślnych wynikach ekonomicznych w kształtowaniu się tego składnika kosztów.

To samo dotyczy kosztów robocizny bezpośredniej, gdzie dobra organizacja pracy, mechanizacja i automatyzacja robót pracochłonnych oraz wysoka wydajność pracy załogi decydują o pomyślnym kształtowaniu się tego składnika kosztów ujmowanego ponadto z reguły w osobny wskaźnik ekonomiczno-techniczny.

W odniesieniu do kształtowania się kosztów wydziałowych podkreślić trzeba czynną rolę, jaka przypada pionowi głównego mechanika i odnośnej części załogi. Poza nieliczną grupą wydatków ujmowanych w tym składniku kosztów, jak np. amortyzacja urządzeń i budynków lub wydatki związane z ochroną pracy, olbrzymia większość kosztów wydziałowych leży w bezpośrednim zakresie działania pionu głównego mechanika, a pomyślne lub niepomyślne

kształtowanie się kosztów wydziałowych jest w dużej mierze sprawdzianem dobrej lub złej pracy tego pionu.

W skład bowiem kosztów wydziałowych wchodzi:

1 w kosztach ruchu: paliwo technologiczne, energia (woda, para, prąd), remont bieżący i średni maszyn i urządzeń, koszty materiałów pomocniczych i robocizny pomocniczej, konserwacja maszyn i urządzeń.

2) w kosztach ogólnowydziałowych: remont i konserwacja budynków fabrycznych, wydatki na utrzymanie budynków fabrycznych, wydatki na opał, światło, transport wydziałowy, materiały pędne, koszty przestojów z powodu braku energii, awarii, braku materiałów, braki i uszkodzenia produkcji niezakończonych.

Tak więc bezpośrednia zależność takiego czy innego kształtowania się kosztów własnych produkcji, przede wszystkim od pionu technicznego zakładu i jego załogi produkcyjnej, jest bezsporna. Dodać należy że nieliczna grupa wydatków w kosztach wydziałowych, która kształtuje się niezależnie od woli i pracy pionu technicznego i załogi, wyrównuje się tym, iż w kosztach zbytu zagadnienie organizacji pracy, mechanizacji transportu magazynowego i pakowania, oszczędnego zużywania opakowań pośrednich i mechanizacji pracy odgrywa bardzo poważną rolę, a sprawy te również wchodzi w zakres zagadnień technicznych.

W świetle tych uwag jasno uwypukla się w odniesieniu do zagadnienia kosztów własnych czynna rola pionu technicznego i załogi w walce o pomyślne kształtowanie się tych kosztów, przy raczej bierniej rejestrującej roli pionu księgowo-rachunkowego (poza zagadnieniem analizy i kontroli).

Walka o obniżkę kosztów jest więc przede wszystkim zagadnieniem technicznym.

Aby odpowiedzieć sobie na pytanie jak powinna wyglądać planowa i systematyczna działalność poszczególnych komórek organizacyjnych na zakładzie w dążeniu do uzyskania pomyślnych rezultatów, warto choć w paru słowach zapoznać się z zadaniami, jakie wynikają z Narodowego Planu Gospodarczego na rok 1952 dla całego przemysłu chemicznego i jego poszczególnych branż na odcinku obniżki kosztów.

TABELA II

Przemysł	Obniżka kosztów w procentach			Ogółem
	na materiałach bezpośrednich	na kosztach wydziałowych	na robociznie bezpośredniej	
1. Nieorganiczny	-7,6	- 4,6	- 1,4	- 5,2
2. Kw. Siark. i naw. fosf.	-10,8	+ 8,9	- 0,9	- 9,1
3. Syntezy chemicznej	- 2,4	- 15,1	- 7,6	- 9,3
4. Barwników i półprod.	- 7,6	- 15,8	-12,1	-11,4
5. Farmaceutyczny	-13,4	- 16,1	-16,8	-13,9
6. Papierniczy	- 4,1	- 5,5	+ 3,4	- 3,3
7. Włókien sztucznych	- 4,2	- 11,3	- 7,1	- 6,1
8. Gumowy	- 7,3	- 15,5	- 8,4	- 8,4
9. Farb i lakierów	-10,0	- 6,0	- 9,5	- 8,4
10. Gazów technicznych	- 0,9	- 9,1	+ 5,3	- 3,3
11. Bud. zakład. chem.	x)	-	-	-
Przemysł chemiczny podległy M. P. Chem.	-7,7	-9,3	-4,8	-7,7

x) produkcja nieporównalna

Zadania te wg podstawowych składników kosztów przedstawiają się dla kosztów produkcji porównywalnej z rokiem 1951 (po doprowadzeniu ich do warunków porównywalności z rokiem 1952) jak na tabl. II.

Aby pomyślnie wykonać powyższe zadania Narodowego Planu Gospodarczego na rok 1952, nie można zagadnienia tego pozostawić własnemu biegowi, ani zadowalać się sporadyczną, a więc niejako partyzancką akcją. Plan wyznacza, jak na to wskazują przytoczone liczby, zadania, które na wielu odcinkach będą niewątpliwie bardzo trudne do wykonania. Realizacja tych zadań wymaga więc świadomego, systematycznego i konsekwentnego kierowania całokształtem pomyślnego kształtowania się kosztów, a cały ciężar tej sprawy leży bezpośrednio i przede wszystkim na zakładzie produkcyjnym.

Uwidocznione w przytoczonej tabelce zadania obniżki kosztów wynikające z planu na rok 1952 są zbiorczymi zestawieniami zadań, jakie tkwią w planach poszczególnych zakładów danego przemysłu branżowego.

W dalszej kolejności suma zadań zakładowych powstała z kalkulacji planowych na poszczególne wyroby produkowane przez dany zakład. Tak więc zadania obniżki kosztów wynikają bezpośrednio z kosztów jednostkowych a kontrola wykonywania zadań obniżki kosztów jak i zabezpieczenie ich realizacji winny opierać się w pierwszym rzędzie na analizie kosztów jednostkowych i to według poszczególnych elementów.

Jedynie wnikliwe śledzenie i kierowanie pracą zakładu na poszczególnych odcinkach działalności odpowiadających odnośnym składnikom kosztów jednostkowych zapewni prawidłową dynamikę ich kształtowania się i pomyślny wynik ekonomiczny.

Ustawa o Narodowym Planie Gospodarczym na rok 1952 bardzo wyraźnie podkreśla konieczność oparcia walki o obniżkę kosztów na kontroli kształtowania się kosztów jednostkowych. Wynika to z faktu, iż

ustawa ta, siłą rzeczy ujmująca wszelkie zadania planu w liczbach ogólnych, robi pewien wyjątek, a mianowicie wyznacza zadania obniżki kosztów również i w odniesieniu do kilku wytypowanych podstawowych wyrobów przemysłu chemicznego i to według poszczególnych składników. (p. tabl. III).

Ponadto ustawowe zadania obniżki kosztów jednostkowych wyznaczone są również dla: supertomasyny 5,01%, celulozy siarczynowej niebielonej — 2,6 i penicyliny.

Zobrazowane przytoczonymi przykładowo liczbami zadania obniżki kosztów własnych posiadają w dużej mierze odpowiednie uzasadnienia w konkretnych zamierzeniach mających na celu uzyskanie zaplanowanych wyników obniżki kosztów.

Najlepiej skonkretyzowane zamierzenia dotyczą materiałów bezpośrednich, gdyż z niewielkimi wyjątkami zaplanowane na rok 1952 zużycie ich wszędzie wskazuje odpowiedni postęp techniczny zapewniający obniżkę kosztów tych materiałów.

Liczne też są przykłady zastępowania droższych często importowanych surowców materiałami tańszymi lub krajowymi ich odpowiednikami np: w przemyśle papierniczym zastąpienie kalafonii klejem żywicznym pocelulozowym, zużywanie węgla sodu zamiast kwaśnego węgla sodu, wprowadzenie wosku krajowego zamiast importowanego itd. W przemyśle gumowym wprowadzenie większej ilości regeneratu własnej produkcji zastąpi w poważnym procencie kauczuk importowany. W przemyśle farmaceutycznym: zastąpienie w konkretnym wypadku fenolu przez krezol, zastąpienie w licznych wyrobach w większym procencie lanoliny przez wazelinę, zmiana importowanego oleju oliwkowego na krajowy olej rzepakowy itp. W przemyśle farb i lakierów zastosowano benzynę lakową zamiast butanolu do rozcieńczalników, częściowo zastąpiono aceton przez rozpuszczalnik „H” itp. W przemyśle barwników i półproduktów zastąpiono zagraniczny emulgator

TABELA III

Nazwa wyrobu	Obniżka kosztów jednostkowych w stosunku do r. 1951			
	na materiałach bezpośrednich	w kosztach wydziałowych	w robociznie bezpośredniej	ogółem
1. Kwas siarkowy z piryków i markazytów	14,3%	21,9%	7,5%	20,6%
2. Superfosfat 18%	2,3%	-	7,7%	3,5%
3. Saletrzak	10,2%	17,7%	12,3%	11,2%



przy produkcji płynnego azotynu przez 25% ługi posulfitowe.

Ponadto dla osiągnięcia obniżki kosztów na materiałach bezpośrednich planuje się często zaprowadzenie regeneracji pewnej części materiałów bezpośrednich i ponowne ich wprowadzenie do procesu wytwórczego lub zużytkowanie odpadków jako surowców. W przemyśle włókien sztucznych np. osiąga się to przez wprowadzenie regeneracji dwusiarczku węgla w jednym zakładzie, a usprawnienia działania istniejącej aparatury do regeneracji CS<sub>2</sub> w drugim zakładzie, wreszcie w trzecim zakładzie zamierza się podnieść regenerację dwusiarczku węgla z 18% na 25% na wprowadzonych do ruchu udoskonalonych odgazowywaczach oraz przez odpowiednią hermetyzację maszyn przedziałniczych. W przemyśle barwników i półproduktów — przez wprowadzenie do produkcji barwników siarkowych urządzenia do regeneracji siarki z odcieków, w przemyśle farmaceutycznym — przez wprowadzenie regeneracji octanu amylu z wód poekstracyjnych i ponowne wprowadzenie ich do produkcji itp.

Charakteryzując zagadnienie obniżki kosztów materiałów bezpośrednich w przemyśle chemicznym wg planu na rok 1952, stwierdzić można, iż w przeważającej swej części posiada ono konkretną i na ogół prawidłową podbudowę techniczną.

Nieco słabiej przedstawia się konkretyzacja zadań na odcinku obniżenia kosztów robocizny bezpośredniej lub wydziałowej. W ogólnych wskaźnikach branżowych czy zakładowych, odnoszących się do wzrostu wydajności pracy i średnich płac, zagadnienie to znajduje swój właściwy wyraz. Wynika to z wzajemnego układu: wzrostu produkcji, stanu liczebnego odnośnych grup załogi oraz normy średnich płac.

Natomiast konkretyzacja omawianych zadań w planowanych kosztach jednostkowych, a więc na poszczególnych oddziałach (wyrobach) posiada raczej sporadyczne uzasadnienie. Oto kilka przykładów. W przemyśle nieorganicznym — mechanizacja wywozu wypazków pirytycznych przy produkcji kwasu siarkowego, zainstalowanie suwnicy bramowej, ustawienie urządzenia do ładowania sody luzem. W przemyśle kwasu siarkowego i nawozów fosforowych — wprowadzenie w kilku zakładach półautomatycznych urządzeń do workowania, w przemyśle barwników i półproduktów — wprowadzenie automatyzacji rozlewu formaliny, uruchomienie transporterów taśmowych do załadunku i wyładunku materiałów sypkich, zlikwidowanie ręcznego transportu surowców przez zainstalowanie windy przy dwutlenku ołowiu. W przemyśle papierniczym — zastosowanie wózków elektrycznych do transportu węgla, ciągnika spalinowego do przetaczania wagonów oraz bunkra węglowego z chwytakiem suwnicowym i transporterem taśmowym, przejście na maszynową produkcję bibuły filtracyjnej zamiast ręcznego czerpania itd.

Spośród omawianych wybitnie „technicznych“ składników kosztów własnych najslabiej jest udokumentowana konkretnymi zamierzeniami na rok 1952 obniżka kosztów wydziałowych. W rzadkich i raczej sporadycznych wypadkach konkretnie normowane jest zużycie paliwa technologicznego, prądu, wody i gazu, jak również zużycie smarów, olejów i wielu innych materiałów pomocniczych, których zużycie daje się normować.

Brak również wysiłku zmierzającego do dokładnego i przeanalizowanego ustawienia kosztów remontów bieżących i średnich, transportu wewnętrznego, laboratoriów ruchu itp. Zamierzenia uzasadniające obniżkę kosztów wydziałowych zamieszczone w planach zakładów mają przeważnie charakter usprawnień technicznych, niejednokrotnie cennych, lecz wynikają raczej z planu rozwoju technicznego. Brak jest natomiast konkretnych zadań na odcinku oszczędności stałej i ciągłej uzyskiwanej przez normowanie zużycia niektórych materiałów pośrednich, energii oraz innych elementów dających się normować. Dla ilustracji warto przytoczyć niektóre z zamierzeń uzasadniających planowaną obniżkę kosztów wydziałowych. W przemyśle nieorganicznym przez zastosowanie kwasoodpornych rurek dla turbosprężarek gazowych zmniejszy się korozję, a w wyniku tego często przerwy i wymianę kosztownych chłodziń. W przemyśle syntezy chemicznej przez zwiększenie wydajności wyparnic przy produkcji azotanu amonu uzyska się obniżenie kosztów energii, ponadto zamierza się zmniejszyć straty ciepłe przy odparowaniu, wykorzystać wody kondensacyjne itd.

Przytoczone przykłady niewątpliwie ilustrują tezę, że poza prawidłową na ogół podbudową techniczną dla zadań obniżki kosztów materiałów bezpośrednich, wynikającą z zaplanowanych norm zużycia tych materiałów i innych przytoczonych przykładów zamierzeń, pozostałe „techniczne“ składniki kosztów nie mają tego rodzaju pełnej podbudowy, nie tylko w kosztach jednostkowych, ale nawet ogólnozakładowych.

Aczkolwiek rozliczenie wszystkich elementów kosztów wydziałowych jest dokonywane bezpośrednio na odnośny wyrób w bardzo nielicznych tylko wypadkach, w większości bowiem rozliczenie to jest dokonywane mniej lub więcej trafnie ustalonym kluczem, niemniej jednak nawet w skali całego zakładu, czy też większego oddziału, poważny procent tych kosztów da się ująć w zadania konkretne o charakterze zadań normowanych i ciągłych.

Dokładna podbudowa techniczna planu obniżki kosztów własnych konkretyzuje odnośne zadania dla kierownictwa technicznego zakładu i jego załogi oraz daje podstawową rękojmię realności i „uchwytności“ tego planu. Wynika to z faktu, że (jak uczy doświadczenie) rachunkowo-księgowo lub finansowe ujęcie zamierzeń i wyników działalności techniczno-gospodarczej zakładu nie znajdowało oddźwięku i nie było rozumiane względnie było w małym tylko stopniu zrozumiałe dla pionu technicznego i załogi.

Ponieważ o wynikach obniżki kosztów decyduje działalność załogi i pionu technicznego, plan obniżki kosztów musi być przetłumaczony jak gdyby z języka finansowego na język techniczny i posiadać możliwie dokładnie opracowaną podbudowę techniczną.

Pion produkcyjno-techniczny rozumie przede wszystkim wymowę wskaźników technicznych tj. norm zużycia surowców, energii, wydajności pracy itp. Walka o obniżkę kosztów wymaga więc w pierwszym rzędzie stawiania przed „oddziałami liniowymi“ dokładnie sprecyzowanych zadań, które mają one osiągnąć.

Dalszymi czynnikami zapewniającymi pomyślną realizację planu obniżki kosztów są:

- a) Doprowadzenie omawianych konkretnych (odcinkowych) zadań do poszczególnych oddziałów, brygad i stanowisk roboczych, wg zasad systemu planowania wewnątrzzakładowego.
- b) Możliwie częsta okresowa (dekadowa a nawet codzienna) kontrola wykonania planowanych zadań wg oddziałów i stanowisk prowadzona przez kierowników odnośnych jednostek organizacyjnych i kierownictwo zakładu.
- c) Miesięczna analiza kształtowania się kosztów przeprowadzana przez komórkę planowania kosztów na zakładzie, a z braku tejże przez dział księgowości. Analiza ta musi się opierać przede wszystkim na porównaniu kalkulacji wynikowych podstawowych wyrobów z analogicznymi kalkulacjami okresu poprzedniego oraz z planowaną kalkulacją celem ustalenia dynamiki kształtowania się tych kosztów wg poszczególnych składników. Następnie w porozumieniu z pionem technicznym muszą być ustalone konkretne przyczyny ew. niekorzystnego kształtowania się pewnych elementów.
- d) W oparciu o wyniki okresowej kontroli odcinków planu zakładowego oraz wymienioną w punkcie poprzednim analizę kształtowania się kosztów ogólnozakładowych i jednostkowych — stawianie przed załogą ew. przed gospodarczym aktywnym zakładowym (na naradzie wytwórczej) zagadnień związanych z realizacją planu kosztów.
- e) Niezwłoczne usuwanie ustalonych przyczyn ew. niekorzystnego kształtowania się wyników realizacji planu obniżki kosztów w oparciu o ocenę i decyzję kierownictwa zakładu oraz wyniki dyskusji na naradzie wytwórczej.

Niesposób w krótkim artykule omówić wszystkich zagadnień związanych z obniżką kosztów w przemyśle chemicznym. Zarówno charakterystyka planu kosztów na rok 1952, jako też zasady prawidłowego planowania zadań obniżki kosztów i sposoby zapewnienia pomyślnej ich realizacji są to wszystko tematy same w sobie obszerne.

Myślą przewodnią tych szkicowo nakreślonych uwag było zaakcentowanie technicznej strony omawianego zagadnienia. Wynika to z faktu, że np. w budownictwie i przemyśle maszynowym rola pionu technicznego w planowaniu kosztów i ich realizacji występuje niewątpliwie znacznie silniej. Jest nie do pomyślenia, aby kosztorys budowy domu czy mostu względnie prototypu jakiejś maszyny, względnie innego zamówienia nieseryjnego, nie był przygotowany przez specjalistę inżyniera lub technika. A wszak istnieje wybitna analogia między kosztorysem a planowaniem kalkulacji jednostkowej.

W przemyśle chemicznym prawidłowe, mobilizujące lecz realne ustalenie konkretnych zadań obniżki kosztów, poprzez odpowiednie normy techniczne, „kosztorysy“ remontów itp. może przeprowadzać dobrze tylko specjalista chemik, mechanik względnie doświadczony majster z odnośnego działu. Dobrze kontrolować i analizować przebieg realizacji planowanych zadań obniżki kosztów własnych oraz ustalać przyczyny niekorzystnych odchyień i znajdować środki zaradcze dla ich usunięcia może również tylko pion produkcyjno-techniczny. Tak więc na froncie walki o obniżkę kosztów własnych w przemyśle chemicznym musi mocniej stanąć pion techniczny tego przemysłu biorąc tym samym jeszcze aktywniejszy udział w powiększaniu socjalistycznej akumulacji i przyspieszaniu realizacji wielkich zadań Planu 6-letniego.

## Planowanie realne inwestycji przemysłowych

B. Kasiński

Przebieg prac przy sporządzaniu planów inwestycyjnych można przedstawić w skrócie następująco:

- 1) zestawienie potrzeb inwestycyjnych,
- 2) zbilansowanie potrzeb z możliwościami wykonania inwestycji,
- 3) ostateczne skonstruowanie planu.

### Zestawienie potrzeb inwestycyjnych

Podstawową zasadą, jaką należy stosować w planowaniu inwestycji, jest ciągłość planowania. Oznacza ona, że nie wolno ograniczać się (co niestety często ma miejsce) do sporządzania planów w terminach wyznaczonych przez wyższą instancję. Plany muszą być przygotowywane stale. Po sporządzeniu jednego planu rocznego i przekazania go do realizacji, należy natychmiast przystąpić do zbierania materiału dla następnego planu rocznego tak, aby „oficjalnie“ rozpoczęcie sporządzania planu nie zaskoczyło inwestorów. Terminy sporządzania planów zwłaszcza rocznych są i muszą być krótkie. Narzekania na terminy są spowodowane przede wszystkim niedostatecznym stanem prac przygotowawczych. Służba planowania musi starannie śledzić przebieg realizacji planu bieżącego, wyciągać stąd wnioski na przyszłość, aby móc ustalić trafnie podstawę wyjściową dla następnego planu. Konieczna jest stała i ścisła koordynacja prac służby planowania inwestycji z komórkami sporządzającymi inne plany, zwłaszcza — plany produkcyjne i techniczne. Plany techniczne dostarczają danych potrzebnych dla ustalenia zdolności produk-

cyjnych urządzeń istniejących, wąskich przekrojów aparaturowych oraz ujawniają możliwości zwiększenia zdolności produkcyjnych sposobem pozainwestycyjnym względnie przy pomocy niewielkich nakładów. Dostarczają też danych odnośnie stanu przygotowania dokumentacji technologicznej dla nowych produkcji.

Plany produkcyjne wskazują zadania dla planu inwestycyjnego. Podstawową zasadą planowania jest prymat produkcji. Celem planów jest zwiększenie produkcji w wymaganym asortymencie, poprawa jakości i obniżenie kosztów produkcyjnych.

Również służba planowania produkcji musi zasięgać opinii służby inwestycyjnej odnośnie możliwości uruchomienia nowych obiektów w oznaczonym czasie. Niestety tak oczywista zasada konieczności ścisłej współpracy jest ciągle lekceważona. Z nierealnego planu produkcyjnego, który następnie uznany zostaje za nienaruszony, wypływa nierealność planów inwestycyjnych, względnie rozbieżność planów produkcyjnego i inwestycyjnego.

Jedną z podstawowych zasad jest stosowanie „perspektywizmu“ w planowaniu, unikanie rozwiązań doraźnych dla zaspokojenia potrzeb najbliższego okresu. Praca musi być prowadzona na podstawie planów długofalowych stale rozpracowywanych i w miarę potrzeby aktualizowanych. Zadania długofalowe winny być ujęte harmonogramowo z uwzględnieniem czasu potrzebnego dla opracowania dokumentacji technologicznej, projektów, dokonania dostaw,

wykonania prac budowlanych i montażowych oraz przeprowadzenia rozruchu. Jest to jedyna możliwość ustalenia realnych terminów oddawania nowych obiektów do ruchu.

W czasie gdy dążymy do szybkiego uprzemysłowienia kraju, nie może być nadmiaru środków finansowych, i ludzkich. Wpływa stąd konieczność najbardziej oszczędnego planowania, eliminowania wszelkiej rozrzutności i przerostów. Niestety przerosty w planowaniu istnieją ciągle. Często wysuwane są propozycje „poprawienia profilów” zakładów, przenoszenia produkcji z miejsca na miejsce. Znane są wypadki, że projektuje się „modernizację” całych zakładów, „modernizację” polegającą na burzeniu starych nieestetycznych budynków i budowaniu w innym miejscu nowoczesnych hal. Opracowuje się projekt szkicowy, na którym nowe hale obsadzone stuletnimi drzewami stwarzają piękny obrazek, którym inwestor daje się zasugerować. Powodowany próżnością, a nie względami ekonomicznymi, uznaje za konieczne przystąpienie do szybkiej „modernizacji”, choć dane budynki i znajdujące się w nich urządzenia mogą z powodzeniem istnieć i pracować jeszcze przez szereg lat. Jeszcze częściej zdarzają się wypadki przerostów w planowaniu rozbudowy urządzeń pomocniczych, jak transportu, magazynów itp. Najczęściej takie przerosty, planowane oddolnie, zostają usunięte przy dalszej analizie planów przeprowadzonych na wyższych szczeblach lub przez Komisję Oceny Projektów. Podobne pomysły powodują jednak niepotrzebną stratę czasu i pracy, zwłaszcza biur projektów. Z konieczności oszczędnego planowania wynika potrzeba szukania takich rozwiązań, które przy nakładzie najmniejszych środków inwestycyjnych dadzą największy efekt produkcyjny. Środki inwestycyjne winny być w pierwszym rzędzie przeznaczone na rozszerzenie wąskich przekrojów produkcyjnych. Konieczne jest skoncentrowanie środków na rozpoczętych już i kontynuowanych budowach, które dadzą szybszy efekt produkcyjny, niż projektowane nowe obiekty.

#### Bilansowanie potrzeb i możliwości

Bilansowanie daje możność stwierdzenia realności, względnie możność urealnienia wstępnego planu inwestycyjnego. W wypadku stwierdzenia niedoboru środków inwestycyjnych w stosunku do zgłoszonych potrzeb, istnieje możność uniknięcia rozproszenia tych środków, a zajdzie konieczność koncentracji ich na obiektach ważniejszych.

Porównywanie potrzeb z możliwościami obowiązujące w każdej fazie i na każdym szczeblu planowania, aby planowanie to było realne. Inwestor bezpośredni sporządzający pierwszy projekt planu musi analizować dokładnie możliwości realizacji zamierzeń w określonym czasie przez stwierdzenie ukończenia dokumentacji technologicznej, dokumentacji technicznej, realności dostaw, przez ocenę mocy przerobowej przedsiębiorstw obsługujących (głównie wykonawca, podwykonawcy) oraz własnej organizacji (samodzielne wydziały względnie, wydziały wykonawstwa inwestycyjnego.) Oczywiście nie należy ustępować przed mniejszymi trudnościami, które po zwróceniu na nie w porę uwagi, mogą być przezwyciężone. Nie wolno jednak w planie umieszczać inwestycji nie przygotowanych do realizacji, dla których np. nie ma możliwości zapewnienia podstawowych urządzeń. W tym wypadku ukończenie inwestycji w planowanym terminie staje się nieralne, budowa zostaje rozciągnięta w czasie, następuje niepotrzebne rozproszenie wysiłków i środków, budowa jest kosztowniejsza i plan produkcyjny zostaje zarwany. Dokładne zbilansowanie potrzeb i środków (finansowych, materiałowych i ludzkich) w skali ogólnopństwowej może być i jest dokonywane na najwyższym szczeblu planowania. Na podstawie tego bilansu sporządzane są wytyczne do skonstruowania ostatecznego planu inwestycyjnego.

Zostają ustalone limity finansowe, inwestorzy poinformowani są o przydziale najważniejszych maszyn i urządzeń.

#### Ostateczne skonstruowanie planu

Z bilansu zwykle wynika, że nie wszystkie zgłoszone potrzeby mogą być pokryte. „Plan potrzeb” musi być zastąpiony „planem konieczności inwestycyjnych”.

Inwestorzy otrzymują zmniejszone limity finansowe, które jednocześnie są wyrazem możliwości w dziedzinie zaopatrzenia materiałowego i wykonawstwa inwestycyjnego. Powstaje konieczność dalszej koncentracji środków, eliminowania inwestycji o mniejszym znaczeniu. W latach ubiegłych istniała wśród inwestorów tendencja do utrzymywania, pomimo zmniejszenia globalnego limitu finansowego, całego zakresu rzeczowego inwestycji, obniżenia zaś części finansowej. Liczono na możliwości późniejszych dodatkowych kredytów w okresie realizacji planu. Obecnie na skutek wzmocnienia dyscypliny finansowej postępowanie takie staje się „nieopłacalne”. Niemniej wzmaga się niebezpieczeństwo rozpraszania ograniczonych środków na większą ilość obiektów z jednoczesnym rozciągnięciem budowy w czasie. Jest to tak szkodliwe, że warto temu zagadnieniu poświęcić więcej uwagi. Oto najprostszy przykład: inwestor miał w planie wstępnym przewidzianą budowę dwóch obiektów o jednakowej wartości. Otrzymuje ostatecznie limit finansowy o połowę niższy. Uznaje, że oba obiekty są tak ważne, że żadnego z nich nie można z planu skreślić. Rozdziela przyzany limit na oba obiekty, w wyniku czego budowa żadnego z nich nie może być ukończona w jednym roku, lecz rozciąga się do 2 lat. Przy skoncentrowaniu limitu na jednym obiekcie byłby on ukończony o rok wcześniej niż przewidywał plan nieprawidłowy. Drugi zaś obiekt będzie wykonany w roku następnym, a więc tak jak przewidywał plan nieprawidłowy.

Należy zaznaczyć, że rozpraszanie środków wg powyższego przykładu, a zwłaszcza w wypadkach bardziej skomplikowanych, może wynikać nie tylko z braku zrozumienia korzyści wynikających ze stosowania zasady koncentrowania środków. Może ono być spowodowane obawą przed decyzją skreślenia z planu inwestycji potrzebnej dla wykonania planu produkcyjnego. Wówczas taka decyzja — zależnie od ważności skutków — powinna być powzięta na odpowiednio wyższym szczeblu.

#### OD REDAKCJI

*Zagadnienie inwestycji przemysłu chemicznego to zagadnienie wykonania Planu 6-letniego. Żaden z innych przemysłów nie posiada w Planie 6-letnim tak silnej dynamiki rozwojowej. Osiągnięcie poziomu produkcyjnego podyktowanego tą dynamiką, jest zależne od wielu czynników, jak usprawnienia technologiczne i organizacyjne, od współzawodnictwa i racjonalizatorstwa, od skrócenia cykli produkcyjnych, od przyspieszenia biegu maszyn, od rozszerzenia wąskich gardeł, to znaczy lepszego wykorzystania istniejących urządzeń, lecz dominującym czynnikiem są inwestycje, które bądź dają techniczne możliwości lepszego wykorzystania istniejących urządzeń lub też dostarczają nowych urządzeń do podniesienia wysokości i rozszerzenia asortymentu produkcji.*

*Osiągnięcia zadań inwestycyjnych stawianych naszemu przemysłowi zależne jest od dobrego funkcjonowania służb inwestycyjnych na zakładach i w centralnych zarządach opartego na dobrej ich organizacji i przebojowości w spełnianiu codziennych obowiązków.*

*Redakcja nasza zamieszczać będzie artykuły dyskusyjne nasświetlające krytycznie różne dziedziny prac inwestycyjnych, jak planowanie powiązania planów produkcyjnych z planami inwestycyjnymi, organizacja i kontrola wykonawstwa inwestycyjnego, sprawy zaopatrzenia w maszyny i urządzenia, zagadnienie kosztorysowania i dokumentacji technicznej, walka o obniżenie kosztów inwestycji, zagadnienie mechanizacji itp..*

*Właściwe krytyczne ujęcie tych zagadnień będzie materiałem do praktycznego skonfrontowania założeń teoretycznych z codzienną praktyką inwestora, którego wypowiedzi będą zamieszczone na łamach pisma do ogólnej dyskusji.*

# Syntetyczne sposoby otrzymywania etanolu

Z. Schmidtowa

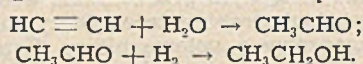
Podano syntetyczne metody produkcji etanolu, głównie z etylenu otrzymywanego z gazu powstającego przy krakowaniu ropy naftowej, jak: 1) metoda z bezpośrednim wiązaniem wody, 2) metody z kwasem siarkowym.

Рассмотрены на основании литературных данных синтетические методы продукции этанола, главным образом из этилена находящегося в газообразных продуктах, получаемых при крекинге нефти (как метод непосредственного связывания воды и методы с употреблением серной кислоты).

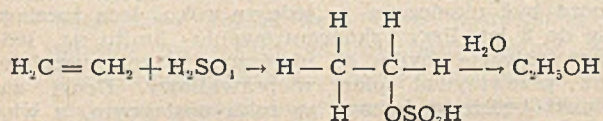
On the basis of literature, synthetic methods of ethyl alcohol production (especially from ethylene obtained by petroleum cracking), such as the method of direct water binding and the methods using sulphuric acid, have been discussed.

Znane są trzy metody techniczne otrzymywania alkoholu.

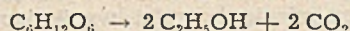
1. Z karbidu poprzez acetylen i aldehyd octowy. Połączenie z wodą zachodzi pod wpływem kwasu siarkowego z dodatkiem siarczanu rtęci.



2. Z etylenu przez działanie kwasem siarkowym i następnie rozłożenie wodą utworzonego związku:



3. Wreszcie powszechnie jest stosowany sposób otrzymywania etanolu drogą fermentacji roztworów cukru, którą schematycznie przedstawia wzór.



Z metod tych metoda fermentacyjna panuje wszechwładnie w przemyśle spirytusowym.

Pominę ją w tym artykule jak nie objętą tematem. Dążeniem techniki produkcyjnej jest niezależnienie się od płodów rolnych, syntetyczne metody otrzymywania etanolu mają więc widoki rozwoju.

W krajach obfitujących w ropę naftową w przemyśle syntezy etanolu występuje jako surowiec głównie etylen otrzymywany z gazu powstającego przy krakowaniu ropy naftowej. Metan poza tym z gazu ziemnego również przeprowadzony zostaje w etylen i służy do tej produkcji. Rozmiary, jakie osiągnęła ta gałąź przemysłu w Stanach Zjednoczonych, najlepiej ilustruje zdolność produkcyjna jednej z fabryk syntetycznego spirytusu dochodząca do 30 milionów litrów rocznie.

W Niemczech stosują jako surowiec gaz koksowniczy w mniejszym zakresie, karbidu zaś używają znaczniejsze ilości, które wahają się od 400 do 5400 ton rocznie.

We Francji do pierwszych prób fabrykacji etanolu syntetycznego użyto etylenu zawartego w gazie koksowniczym w ilości 2—3,5%.

Jednak dla kraju tego ropa naftowa stanowi surowiec o wiele wygodniejszy i korzystniejszy pod względem ekonomicznym, gdyż rafinerie nafty spalają produkty odpadkowe o wiele bogatsze w etylen w celu wytworzenia ciepła.

Odpowiednie pokierowanie procesem krakowania może doprowadzić do znacznego zwiększenia zawartości etylenu w otrzymywanym gazie. Wyniki krakowania w fazie ciekłej wykazały, że ok. 9% frakcji węglowodorów o trzech atomach węgla w cząsteczce lub jeszcze lżejszych stanowi etylen. Krakowanie w fazie parowej może dostarczyć gaz zawierający od 20 do 25% etylenu; wyższą zaś wydajność etylenu możemy otrzymać przez krakowanie mieszanin etanpropan lub propan-butan.

Nawet przy wysokiej zawartości etylenu nie jest konieczne usuwanie węglowodorów nasyconych, zwłaszcza metanu i etanu. Natomiast należy wyeliminować

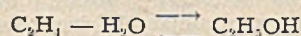
nować wyższe olefiny, by zapobiec nadmiernej polimeryzacji.

Wzbudza zainteresowanie krakowanie ropy surowej dające wysoki procent czystego etylenu odpowiedniego do przemiany na alkohol, pozostałe zaś produkty krakowania mogą być wykorzystane w przemyśle chemicznym, w szczególności w przemyśle mas plastycznych.

Przy produkcji etanolu z etylenu odróżniamy dwie metody.

## I. Bezpośrednie wiązanie wody

Reakcja przemiany etylenu na etanol



jest egzotermiczna — H: 10.964 cal. przy 15°C.

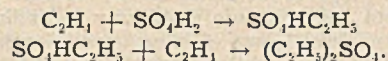
Zmiany energii wodnej, która prowadzi do wartości log K, są następujące: w 300° K = 1,119, w 400° K = 0,81; w 500° K = 2,02; w 600° K = 2,80. Osiągnięciu równowagi sprzyja niska temperatura i wysokie ciśnienie, a przemiana na alkohol jest lepsza, gdy stosunek etylenu do wody jest wysoki w miarę opłacalności procesu. Przy bardzo niskich temperaturach ciśnienie nie może być zwiększane nieskończenie, ponieważ skraplanie wody narusza równowagę, przy wysokich temperaturach wzrost ciśnienia powoduje polimeryzację etylenu. Przy 200°C i przy stosunku woda: etylen = 2, równowaga odpowiada 20% alkoholu pod ciśnieniem 21 kg/cm<sup>2</sup>, przy 300°C i stosunku woda: etylen = 15, przemiana wynosi zaledwie 15% pod ciśnieniem 84 kg/cm<sup>2</sup>.

Niskie temperatury są korzystniejsze, lecz zbyt mała szybkość reakcji wymaga stosowania katalizatorów. Najczęściej używano w tym celu fosforanów różnych metali, jak żelazo, nikiel, wapń, stront, bar i magnez, poza tym tlenek glinu, toru i wolframu.

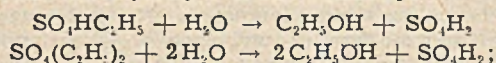
W celu podniesienia wydajności procesu należy powtarzać cykl kilkakrotnie stosując stężony etylen, by wprowadzać jak najmniej produktów nie biorących udziału w reakcji. Za procesem bezpośredniego uwodnienia przemawiają następujące względy; nie wysoki koszt inwestycji, niepodleganie korozji urządzeń oraz prace bez stosowania kwasów.

## II. Metoda z kwasem siarkowym

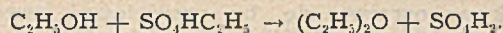
Przemiana etylenu w alkohol etylowy może się odbywać pośrednio, po zadaniu kwasem siarkowym tworzy się najpierw siarczan etylu, następnie zaś siarczan dwuetylowy.



Oba te estry ulegają hydrolizie w obecności wody, dając alkohol etylowy i kwas siarkowy:



Tworzy się również mała ilość eteru wskutek reakcji między alkoholem etylowym i niehydrolizowanym kwaśnym siarczanem etylu.



W procesie pośredniego wiązania etylenu równowaga zostaje naruszona przez rozcieńczenie stężonego kwasu, co pozwala na uzyskanie prawie ilościowej wydajności. Niedogodności tego procesu polegają na gromadzeniu dużych ilości rozcieńzonego kwasu siarkowego.

Aby tego uniknąć, postarano się zużytkować kwas rozcieńczony w tymże procesie. Powstawanie siarczanu etylu i jego hydroliza odbywają się w tym samym urządzeniu, gdzie kwas siarkowy odgrywa rolę katalizatora. Konieczne jest przy tym zastosowanie dużego ciśnienia i dość wysokiej temperatury. Etylen i parę wodną przesyła się pod ciśnieniem od 42 do 70 kg/cm<sup>2</sup> w temperaturze 250°C do odbieralnika kwasu siarkowego zaopatrzonego w pierścienie Raschig'a. Można zastosować zasadę przeciwprądu, wprowadzając krążenie dużej ilości kwasu siarkowego. Stężenie alkoholu wskutek tego pozostaje słabe, co redukuje do minimum tworzenie się eteru. Lecz stosowane tu wysokie ciśnienie wymaga specjalnych urządzeń, które zabezpieczamy przed korozją używając kwas siarkowy 8% w temperaturze 250°C.

Proces ten nie znalazł szerokiego rozpowszechnienia w przemyśle mimo dużych zalet, jak wysoka wydajność dochodząca do 90% i możliwość użycia gazów nieoczyszczonych.

### III. Metoda z kwasem siarkowym stężonym

Proces ten możemy porównać do analogicznej syntezy alkoholu izopropylowego wychodzącej z propylenem, drugiego produktu ubocznego rafinowania ropy. Propylen jest szybciej absorbowany przez kwas siarkowy; natomiast absorpcja etylenu jako trudniejsza wymaga specjalnego urządzenia wytrzymałego na korozję. Były stosowane liczne katalizatory pochłaniania, jak np. siarczan srebra, który okazał się najbardziej skuteczny. Można używać w tym celu również związki miedzi i metali grupy żelaza i platyny.

Gas zawierający etylen wprowadza się do wieży absorpcyjnej, gdzie wchodzi w kontakt z kwasem siarkowym o stężeniu 90% lub większym. Wychodzący z wieży gaz po przemyciu sodą żrącą należy wykorzystać jako paliwo.

Produkty ciekłe z wieży zawierające siarczan etylu i siarczan dwuetylu wchodzi do komory hydrolizującej, następnie do kolumny, gdzie zachodzi właściwa hydroliza i oddziela się alkohol oraz pary eteru. Mieszaninę par alkoholu, eteru i wody po przemyciu sodą żrącą skrapla się, następnie przesyła do odbieralnika spirytusu surowego.

W dziale oczyszczania alkoholu jedna z kolumn oddziela eter, który jest przemycany i sprzedawany jako produkt uboczny; następnie rektyfikuje się alkohol w innej kolumnie i otrzymuje produkt o wysokiej czystości.

Kwas siarkowy wychodzący z obiegu jest rozcieńczony, koloru czarnego, który nabyty został w wieży oddzielającej alkohol. Istnieje specjalne urządzenie stosowane do zagęszczania rozcieńzonego kwasu; początkowo w naczyniu ogrzewanym podnosi się stężenie kwasu do 70%, wytworzoną parę usuwa się na oddzielną alkohol. By osiągnąć wyższą koncentrację korzysta się z systemu Simonson-Mantius na dwie fazy bez wytwarzania szkodliwych dymów. Pierwsze zagęszczanie doprowadza kwas do stężenia 89% pod ciśnieniem 0,81 kg/cm<sup>2</sup>; drugi aparat daje wymagane końcowe stężenie pod ciśnieniem 0,03 kg/cm<sup>2</sup>. Przy słabym ciśnieniu użytecznym utrzymuje się temperaturę kwasu poniżej 288°C.

Proces ten daje następujące korzyści:

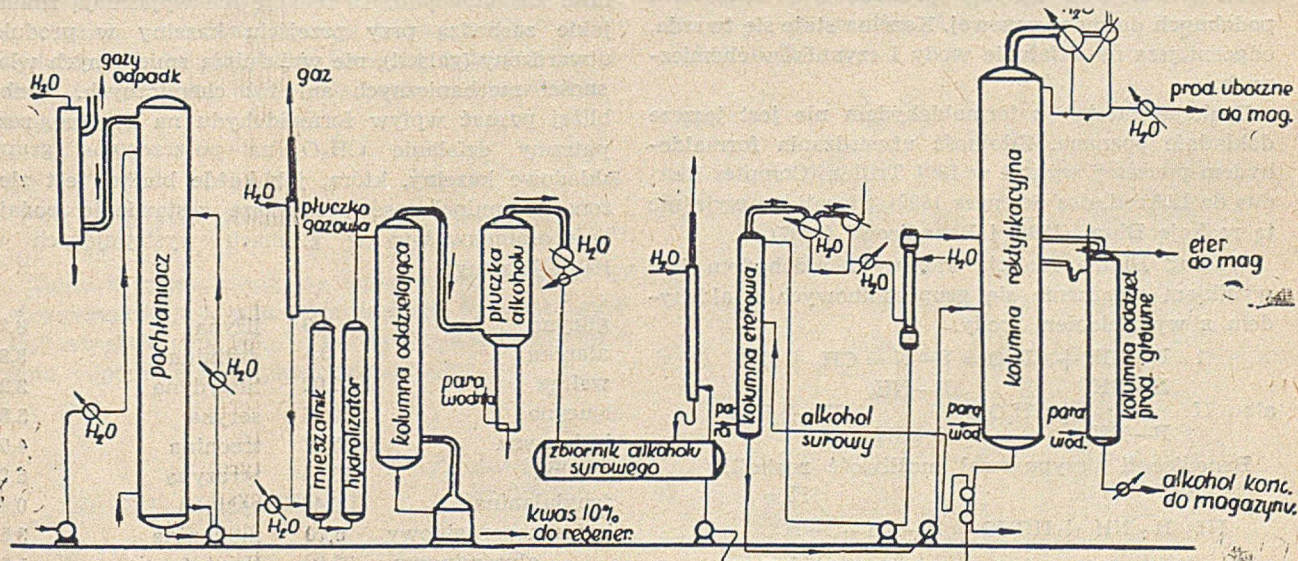
1. otrzymanie względnie wysokiej wydajności alkoholu (70—80%);
2. możliwość użycia z dobrym skutkiem gazu zawierającego tylko 30% etylenu.

Z drugiej strony istnieją pewne niedogodności opisanego procesu, jak gromadzenie znacznych ilości kwasu i konieczność stosowania specjalnego urządzenia składającego się ze stalowego odbieralnika, którego części muszą być zrobione z ołowiu, wyrobów ceramicznych, szkła lub innych kwasoodpornych materiałów.

Załączony szkic przedstawia typowy schemat produkcji alkoholu etylowego z etylenu. Normalna wydajność alkoholu i eteru w tej metodzie przekracza 90% teoretycznej, obliczanej według ilości zużytego etylenu. Wydajność eteru wynosi ponad 5%. Jakość otrzymanego alkoholu odpowiada denaturatowi, lecz zmieniając aparaturę destylacyjną można otrzymać produkt wyższej jakości.

Gas bogaty w etylen, tzn. o jego zawartości od 30 do 100% wchodzi przez dno pochłaniacza, w którym wznosi się zagęszczając spadający strumień kwasu siarkowego i siarczanu etylu. Ciśnienie w pochłaniaczu waha się od 14—17,5 kg/m<sup>2</sup> zależnie od stężenia etylenu w gazie; temperatura wynosi około 82°C. Ponieważ absorpcji towarzyszy wydzielanie ciepła, konieczne jest projektowanie węzłownicy wewnętrznej do chłodzenia, by nie przekroczyć tej temperatury. Ciecz wychodząca z dna kolumny chłodzi się i przesyła z powrotem do pochłaniacza mniej więcej w środku wysokości, by utrzymać żądaną temperaturę i stężenie siarczanu etylu. Świeży kwas siarkowy o stężeniu ok. 97,5% podawany jest od góry kolumny w ilości przeciętnie 2 kg na każdy kilogram wyprodukowanego alkoholu.

Gazy odpadkowe wychodzące z góry kolumny są przemycane wodą w celu oddzielenia porwanego kwasu. Ciecz spływająca na dno pochłaniacza jest mieszaniną siarczanu dwuetylu, kwaśnego siarczanu etylu i kwasu siarkowego. Ciecz tę po ochłodzeniu przesyła się do mieszalnika, gdzie przez dodanie wody powstaje roztwór bardziej jednolity. Następnie



roztwór wprowadza się do aparatu, gdzie odbywa się hydroliza. Ciecz wychodząca z hydrolizatora jest mieszaniną alkoholu etylowego, eteru, kwasu siarkowego i wody, zawiera ślady ciał organicznych, ubocznych produktów reakcji. Ciecz ta przechodzi następnie do kolumny, gdzie pozbawiona zostaje alkoholu i eteru, pozostaje zaś roztwór odpadkowy kwasu siarkowego w wodzie o zawartości około 50% kwasu.

Pary alkoholu i eteru odbierane z góry kolumny oddzielającej przechodzą do płuczki gazów, gdzie traktuje się je wodą lub roztworem zasadowym. Od dołu płuczki dopuszcza się parę, by odzyskać alkohol unoszony przez wodę myjącą.

Pary opuszczające płuczkę powinny być skroplone i schłodzone przed przeniknięciem do działu końcowego oczyszczania i stężenia. To ostatnie urządzenie składa się z kolumny odzyskującej eter, w której oddziela się go od rozcięgniętego alkoholu zebranego u góry aparatu. Eter następnie przemyma się wodą, by usunąć z niego resztę śladów alkoholu. Alkohol pozbawiony eteru przechodzi z dołu kolumny do aparatu rektyfikacyjnego, gdzie stężenie alkoholu wzrasta do ok. 95% objętościowych. Ciała oleiste są usuwane ze środka kolumny.

Kwas rozcieńczony zebrany u dołu rozdzielacza przechodzi do chłodnicy, co pozwala podnieść jego stężenie do ok. 70%; wytworzoną parę wodną przesyła się do części wewnętrznej rozdzielacza. Następ-

nie kwas ogrzewa się, by przyspieszyć zwęglanie ciał organicznych odpadkowych, dekantuje się produkty oleiste i odsąca węgiel. Wreszcie kwas wprowadza się do stężaczy, gdzie przeprowadza się destylację próżniową celem usunięcia wody. Kwas siarkowy załężony w ten sposób do 94,5% może być ponownie użyty do absorpcji.

Produkcja alkoholu syntetycznego stanowi ważny problem przemysłowy. W krajach bogatych w ropę naftową, przy stosowaniu krakingu i jednoczesnej produkcji izopropanolu oraz innych środków chemicznych, otrzymywanie alkoholu syntetycznego daje duże korzyści ekonomiczne. W chwili obecnej roczna produkcja etanolu syntetycznego zbliża się do 400 milionów litrów, co stawia ropę naftową w rzędzie najpoważniejszych surowców przemysłu spirytusowego.

#### Literatura

1. Schmidt — Fischbeck: „Die industrielle Chemie in ihrer Bedeutung im Weltbild“ — Berlin 1943.
2. E. Wertheim: „Textbook of Organic Chemistry“ Philadelphia 1943.
3. St. Weil: „Chemia organicznych środków leczniczych“.
4. S. Robert. Aries Inż. Dr: „Fabrication de l'alcool ethylique a partir du petrole“, New York.
5. P. W. Zimakow: „Okiś etilena“.

## Fizykochemiczny proces utwardzania kazeiny

E. Schneider

Opisane są na podstawie danych z literatury warunki procesu utwardzania kazeiny formaldehydem i możliwości otrzymania najbardziej korzystnych jego wyników przez regulowanie głównych parametrów reakcji, jak stężenie formaldehydu, temperatura kąpeli, stężenie jonów wodorowych, rodzaj elektrolitów i gęstość materiału.

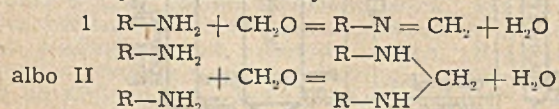
На основании литературных данных описаны условия отвердевания казеина формальдегидом и возможности получения более выгодных результатов процесса регулированием главных параметров реакции, как концентрация формальдегида, температура ванны, концентрация ионов водорода, род электролитов и плотность материала.

On the basis of the literature conditions of the process of hardening casein with formaldehyde have been described. The possibility of obtaining the most advantageous results by regulating the principal parameters, as formaldehyde concentration, bath temperature, hydrogen ions concentration, the kind of electrolytes and density of material has been discussed.

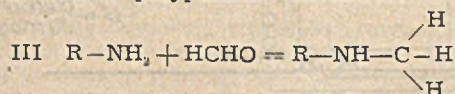
Bardzo ważnym procesem przy produkcji tworzyw sztucznych z kazeiny (galalit — sztuczny róg i lani-tal — sztuczne włókno) jest utwardzanie polegające na reakcji kazeiny z formaldehydem. W wyniku tej reakcji powstaje z kazeiny produkt o własnościach podobnych do masy rogowej. Kazeina staje się twarda, odporniejsza na działanie wody i czynników chemicznych.

Reakcja kazeiny z formaldehydem nie jest jeszcze dokładnie poznana. Zdolność utwardzania formaldehydem pierwszy wykrył w 1891 Trillet. (Comptes Rendus de L'Acad. des Sciences 1892). Starali się wyjaśnić tą reakcję Blum (1896) i Benedicenti (1897).

Według Bluma reakcja kazeiny z aldehydem jest wynikiem połączenia się grup aminowych z aldehydem z wydzieleniem wody:



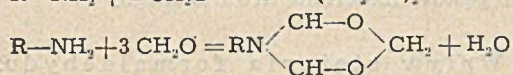
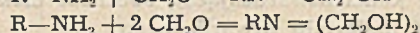
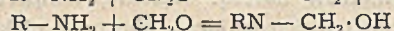
Benedicenti przypuszczał możliwość reakcji:



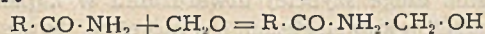
Hipotezę swoją opiera on na analizie związanej ilości formaldehydu oraz na tym, że utwardzona kazeina poddana ogrzewaniu (w roztworze wodnym) w strumieniu pary wodnej wydziela do destylatu całkowitą ilość formaldehydu. Te reakcje nie wyjaśniają zmian, jakie zachodzą przy przejściu kazeiny w produkt utwardzony (galalit), nie wyjaśniają zmienionych własności mechanicznych ani też chemicznych. Ażeby bliżej poznać wpływ formaldehydu na kazeinę, rozpatrzmy działanie  $CH_2O$  na poszczególne grupy składowe kazeiny, która, jak każde białko, jest złożona z aminokwasów. Poniższe zestawienie podaje ilość aminokwasów w gramach występujących w 100 g kazeiny:

glicyna	1,9	lizyna	8,25
alanina	3,5	arginina	3,94
walina	6,02	histrydyna	3,24
leucyna	10,55	seryna	5,87
izoleucyna	5,27	treonina	4,53
prolina	10,54	tyrozyna	6,28
fenylalanina	6,46	cystyna	0,40
kwas asparaginowy	6,70	metionina	3,50
„ glutaminowy	22,03	tryptofan	1,37

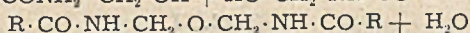
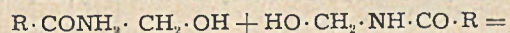
Grupy aminowe kazeiny mogą reagować, dając połączenia:



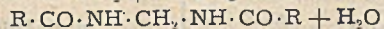
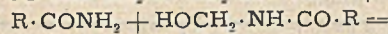
Grupy amidowe z formaldehydem tworzą związek:



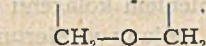
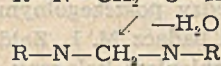
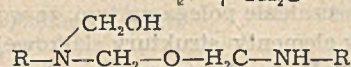
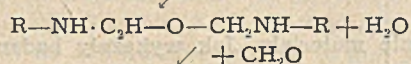
Ten hydroksymetylenowy związek może reagować z drugim aminokwasem, tworząc:



lub



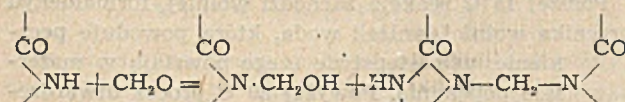
L. Wormel i G. Kaye (1945) wykazali, że w środowisku kwaśnym (pH = 4) formaldehyd wiąże się z kazeiną początkowo gwałtownie, aż ilość związanego CH<sub>2</sub>O dojdzie do 2,6%. Następnie w ciągu 4–7 dni reakcja przechodzi już powoli. W tej pierwszej fazie formaldehyd reaguje z lizyną, w której dwie cząsteczki CH<sub>2</sub>O wiążą się z aminogrupami lizyny. W drugiej fazie reakcja odbywa się powoli, tworzy się cykliczne połączenie metylenowe:



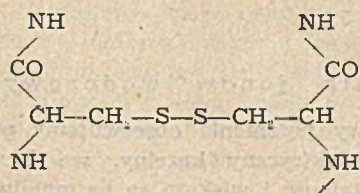
Druga faza reakcji nie zachodzi gdy w roztworze kwaśnym są elektrolity.

Przebieg reakcji z grupami aminowymi i amidowymi zależy od stężenia jonów wodorowych. W środowisku zasadowym takie reakcje przebiegają bardzo powoli. H. Bowes i B. Pleases (1939) przypuszczają, że formaldehyd tworzy połączenia przeważnie z bocznymi grupami aminowymi łańcucha polipeptydowego.

Wiązania peptydowe kazeiny tworzą z CH<sub>2</sub>O grupy hydroksymetylenowe, które łączą się z drugim łańcuchem peptydowym, dając połączenia mostkowe (Staudinger):



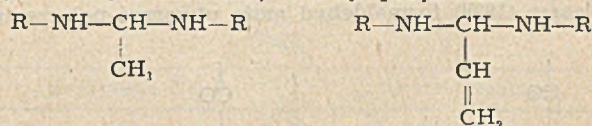
Takie wiązania mostkowe mają wybitny wpływ na wytrzymałość produktu utwardzonego. Podobne „mostki” obserwujemy np. w keratynie, która wykazuje dużą odporność na czynniki chemiczne.



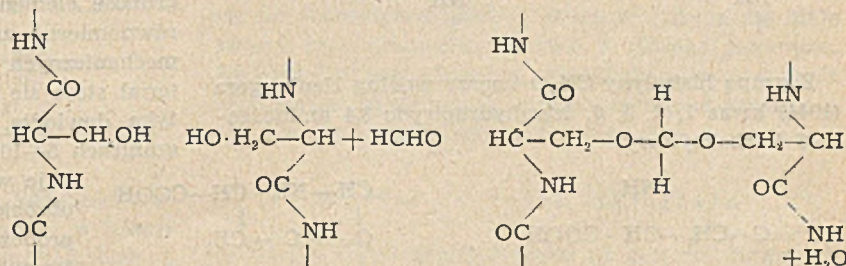
Fragment wzoru keratyny

Tworzenie się takich metylenowych wiązań wykazali przy pomocy badań rentgenograficznych Klerk i Schenk (1937). Do tych samych wyników na drodze analizy chemicznej doszli Diaczenko i Szelpakow (1938). Na podstawie oznaczeń ilościowych azotu grupy NH<sub>2</sub> wchodzącej w reakcję z formaldehydem wykazali, że liczba azotu aminowego w kazeinie wynosi średnio 10,93 mg na 1 g kazeiny (całkowity azot w kazeinie 15,65%). Według I równania Bluma, na każdy gram kazeiny przypada 23,4–25,7 mg CH<sub>2</sub>O, a według II równania każdy gram kazeiny wiąże 11,7–12,8 mg CH<sub>2</sub>O.

Diaczenko i Szelpakow przeprowadzili utwardzanie kazeiny w środowisku zasadowym w 30% roztworze formaldehydu (pH = 11,98). Po wydzieleniu acetonem powstałej metylolokazeiny znaleźli 24,56 mg CH<sub>2</sub>O na 1 g suchej metylolokazeiny, co potwierdza przebieg reakcji I równania. Analiza metylolokazeiny otrzymanej w środowisku obojętnym lub kwaśnym wykazała taką ilość związanego CH<sub>2</sub>O, która dowodzi, że reakcja przebiegała według II równania Bluma. Te analizy wykazują, że w ośrodku obojętnym lub kwaśnym 1 mol CH<sub>2</sub>O wiąże się z dwiema grupami NH<sub>2</sub>, przy czym tworzy się wiązanie metylenowe, co potwierdza teorię tworzenia się mostków przy przejściu kazeiny w sztuczny róg. Podobne działanie wykazują również aldehyd octowy i akroleina, tworząc połączenia:

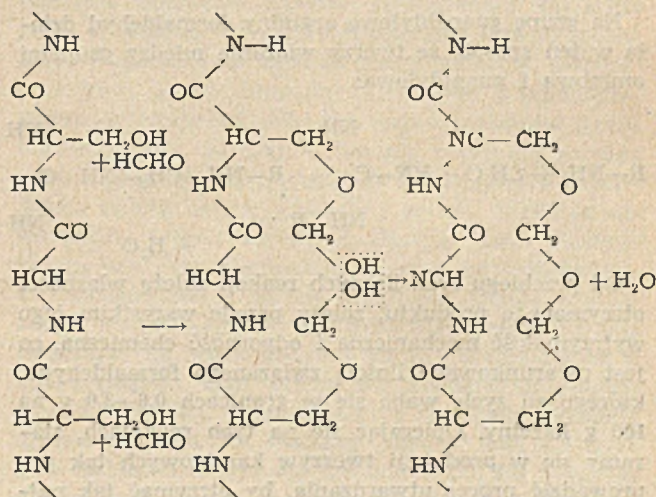


Carpenter i Lovelace (Ind. Eng. Chem. 34,1942) badając działanie OH<sub>2</sub>O na kazeinę doszli do przekonania, że formaldehyd może reagować z łańcuchem peptydowym według trzech schematów. I. Dwa łańcuchy peptydowe mogą tworzyć wiązania typu:

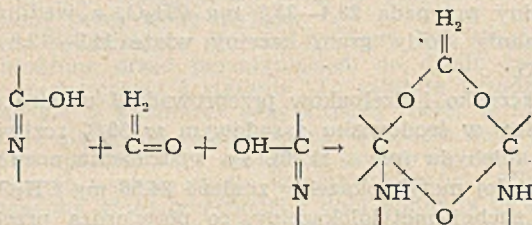
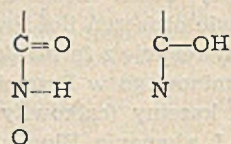


wiązania następują między grupami hydroksylowymi będącymi w pozycji B.

Schemat II

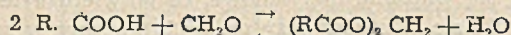


Trzecia koncepcja polega na przypuszczeniu, że peptydowe wiązanie może istnieć w formie tautomerycznej keto-enolowej:

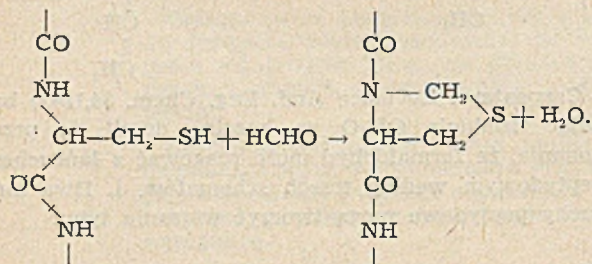


W tych wiązaniach są słabe połączenia tlenowe i dlatego formaldehyd związany z grupami hydroksylowymi w czasie gotowania utwardzonej kazeiny ulega odszczepieniu. Zawartość formaldehydu spada do 1,7%.

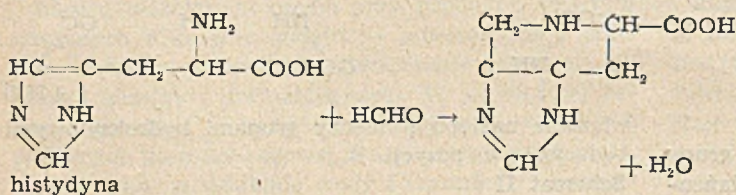
Z grupami karboksylowymi  $\text{CH}_2\text{O}$  tworzy estry:



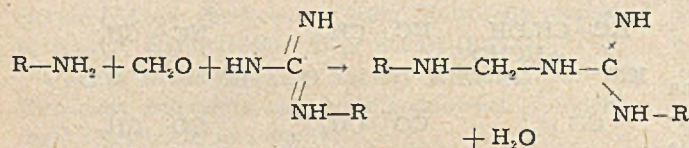
W roztworze alkalicznym według H Bowes'a i B. Pleassa (1939) formaldehyd może utworzyć połączenia:



Z grupą histydyny  $\text{CH}_2\text{O}$  tworzy według Neubergera (1944) kwas 1, 2, 5, 6, tetrahydropirydo-3,4 amidoazolo-6 karboksylowy:



Na grupę guanidylową arginy formaldehyd działa w ten sposób, że tworzy wiązania między grupami aminową i guanidylową:



Od przebiegu tych licznych reakcji zależą własności otrzymanego produktu, zależy przede wszystkim jego wytrzymałość mechaniczna i odporność chemiczna, co jest uwarunkowane ilością związanego formaldehydu, którego zużycie waha się w granicach 0,6–3,0 g na 100 g kazeiny. Opierając się na tych reakcjach, staraliśmy się w produkcji tworzyw kazeinowych tak przeprowadzić proces utwardzania, by otrzymać jak naj-

lepsze wyniki. Regulować proces utwardzenia możemy przez odpowiednie zmiany parametrów reakcji. Do głównych parametrów należą: stężenie, temperatura, pH roztworu kazeiny utwardzającej, obecność elektrolitów i gęstość materiału utwardzanego.

#### Wpływ stężenia formaldehydu.

Kazeina ulega szybciej utwardzaniu w kąpeli słabej, aniżeli w kąpeli stężonej, w której na powierzchni galalitu tworzy się skorupa, utrudniająca dyfuzję formaldehydu. Słabe roztwory formaldehydu powodu-

Tabl. I.

Stężenie formaldehydu	czas utwardzania	wyjaśnienia
1%	8 dni	materiał twardy i łamliwy
3%	10 "	" " "
6%	13 "	materiał normalny
7%	14 "	" "
10%	26 "	" "
15%	40 "	materiał w środku nieutwardzony
20%	po 45 dniach	tylko 4/5 materiału zostało utwardzone
30%	po 45 dniach	formaldehyd przeszedł do głębokości 3 mm

ją pęcznienie materiału. Jak wykazały badania rentgenograficzne, pęcznienie polega na tym, że woda przechodzi pomiędzy elementy struktury siatkowej kazeiny i zmienia odległość pomiędzy poszczególnymi łańcuchami bocznymi. Radziecki badacz M. Ł. Zaidec (1941) w swych pracach nad pęcznieniem kolagenu wykazał, że zmiany te nie są równe. Zmiany w kierunku podłużnym nie są znaczne, natomiast silnie zwiększa się grubość elementu budowy cząsteczki białka. Te nierównomierne zmiany powodują osłabienie własności mechanicznych tworzywa. Po jego wysuszeniu materiał staje się łamliwy i wykazuje popękania. Praktyka dowiodła, że optimum stężenia kąpeli leży w granicach 5–10%. Utwardzanie w kąpielach 10–15%

daje wprowadzić materiał twardy i łatwy do obróbki, czas utwardzania jest jednak nieproporcjonalnie długi. Szybkość przenikania formaldehydu do pręta galalitowego o średnicy 10 mm w kąpeli o temp. 18°C i pH = 6,4 w zależności od stężenia  $\text{CH}_2\text{O}$  podaje tabela I.

#### Wpływ temperatury kąpeli.

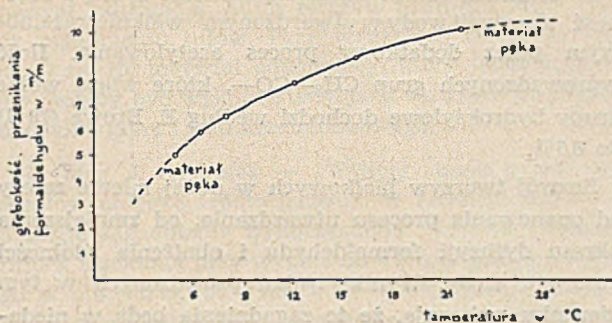
Poniżej 15°C reakcja zachodzi wolniej, formaldehyd przenika wolniej, aniżeli woda, która powoduje pęcznienie, w następstwie czego powstają w materiale popękania. Powyżej 20°C proces utwardzenia szybko wzrasta, lecz wzrasta również szybkość pęcznienia. Optimum temp. w procesie utwardzenia leży w granicach 18–20°C. Krzywa (tab. II) wykazuje wpływ temp. na utwardzenie pręta o średnicy 10 mm po 10 dniach kąpeli o stężeniu 6% i pH=5,8.

#### Wpływ stężenia jonów wodorowych

Najmniejsze objawy pęcznienia obserwujemy przy pH=4,6 (punkt izoelektryczny kazeiny, w którym pęcznienie, rozpuszczalność i wiskoza są najmniejsze).

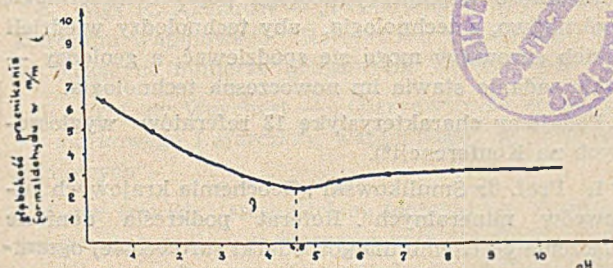


Tabela II



W tym stężeniu jonów wodorowych formaldehyd wykazuje minimum dyfuzji, co również nie jest zjawiskiem pożądanym. W roztworach o pH poniżej 4,6 przenikanie  $\text{CH}_2\text{O}$  wzrasta bardzo silnie. Tak kwaśne środowisko powoduje u większości stosowanych barwników zmianę odcieni oraz wywołuje zwiększenie kruchości materiału. Już przy pH 2—2,5 galalit jest bardzo łamliwy i kruchy. Powyżej pH—7, a więc w środowisku zasadowym, następuje słaby wzrost szybkości utwardzenia przy silnym wzroście pęcznienia. Występują również zmiany odcieni barwników, używanych do galalitu. Prowadzone badania nad stężeniami jonów wodorowych kąpeli w produkcji galalitu wykazały, że najlepszy materiał otrzymuje się w kąpielach o pH 5,0—6,0. Krzywa (tabl. III) wskazuje wpływ pH na utwardzenie pręta o 10 mm średnicy po 90-ciu godzinach kąpeli.

Tabela III

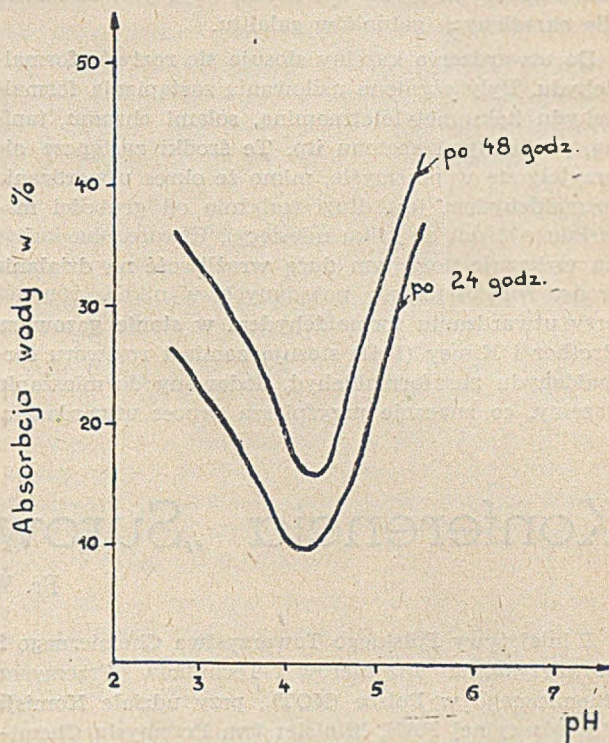


Według M. Kimeya (1940) najlepsze własności termoplastyczne i najmniejszą absorpcją wody wykazuje kazeina roślinna (soja) utwardzana w kąpielach o stężeniu jonów wodorowych, odpowiadającym punktowi izoelektrycznemu kazeiny. Krzywa (tabl. IV) podaje wpływ pH na absorpcję wody w utwardzonej kazeinie roślinnej.

#### Wpływ elektrolitów.

Na okres utwardzania mają wpływ różne elektrolity, wśród których rozróżniamy takie, które przyspieszają i takie, które opóźniają proces utwardzenia. Do elektrolitów przyspieszających należą: fluorki i chlorki sodowe i amonowe, fosforan sodu, siarczek sodu, sulfocyjanki sodowe, węglan sodu, bromek potasu i sodu, szczawian amonowy, winian potasu i salicylan sodu. Do elektrolitów opóźniających reakcję należą: ałun potasowy, chlorek cynku, kwaśny węglan amonowy, podsiarczyn, siarczan sodu, octan sodowy. Tabela V wykazuje wpływ ilości fluorku sodowego dodanego do masy kazeinowej na szybkość utwardzenia pręta o 12 mm średnicy w kąpeli o temp. 18°, pH—5,6 i stężeniu 6%.

Tabela IV



Tabl. V.

% użytego Na F	Czas utwarzania
0	31 dni
0,5	18 „
1,0	16 „

Sole dodawane do kąpeli formalinowych celem przyspieszenia procesu mają tę złą stronę, że osadzają się na powierzchni galalitu, przez co tworzą się białe naloty przy tłoczeniu guzików z takiego materiału. Na ogół praktycy zgodni są w poglądzie, że stosowanie elektrolitów celem przyspieszenia szybkości utwardzenia nie daje zadowalających wyników.

#### Wpływ gęstości materiału

Dyfuzja  $\text{CH}_2\text{O}$  zależy również od gęstości materiału, od jego ścisłości.

Regulowanie gęstości odbywać się może — choć w stopniu nie zbyt silnym — przez walcowanie lub wytłaczanie materiału (proces plastyfikacji) mającego pójść do kąpeli. Tę regulację znacznie łatwiej można przeprowadzić przez dodanie plastyfikatorów, rozpuszczalników, ałunu, litoponu lub innych obciążników. Używając plastyfikatorów lub rozpuszczalników trzeba dobrać takie związki, które nie opóźniają procesu utwardzenia. Do plastyfikatorów opóźniających utwardzenie należą aminy, alkohole i aceton. Szybkość utwardzenia można zwiększyć stosując jako plastyfikatory produkty kondensacji amin z formaldehydem. Te rozpuszczalne w wodzie połączenia dodane do mieszanki kazeinowej pod wpływem temperatury ulegają rozpadowi na formaldehyd i aminy. Formaldehyd w miarę rozpadu tych produktów kondensacji reaguje powoli z kazeiną, a powstałe przy tym aminy działają uplastyczniająco. Im bardziej „rzadki“ jest materiał, tym szybsza jest dyfuzja formaldehydu. Na szybkość utwardzenia nie można dowolnie wpływać mniejszą

lub większą ścisłością materiału, gdyż jest ona stała dla określonych gatunków galalitu.

Do utwardzenia kazeiny stosuje się roztwór formaldehydu. Były czynione usiłowania zastąpienia formaldehydu heksametylotetraaminą, solami chromu, tanią, pochodnymi acetonu itp. Te środki zastępcze nie przyjęły się w przemyśle, mimo że okres utwardzania formaldehydem jest długi (zależnie od grubości materiału o 2 dni do kilku miesięcy). Utwardzona kazeina wykazuje poza tym dużą wrażliwość na działanie wody. Nie osiągnięto pożądaných wyników również przy utwardzaniu formaldehydem w stanie gazowym. Brother i Kimey (1941) stosują zamiast roztworu formaldehydu paraformaldehyd, dodawany do mieszanki kazeiny, co znacznie przyspiesza proces utwardzania.

W ostatnich latach udało się znacznie obniżyć zdolność absorpcji wody w utwardzonym włóknie kazeinowym przez dodatkowy proces acetylowania. Ilość wprowadzonych grup  $\text{CH}_3\text{—CO—}$ , które wiążą wolne grupy hydroksylowe dochodzi według E. Browa (1944) do 8.7%.

Rozwój tworzyw białkowych w dużej mierze zależy od opanowania procesu utwardzania, od zmniejszenia okresu dyfuzji formaldehydu i obniżenia zdolności absorpcji wody. Wyniki badań prowadzonych w tym kierunku wskazują, że te zagadnienia będą w niedalekiej przyszłości opanowane. Będzie to miało poważne znaczenie w związku z coraz szerszym zakresem stosowania białek w produkcji tworzyw sztucznych.

## Konferencja „Surowce mineralne Polski”

Fr. Wajngo\*

Z inicjatywy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce (NOT), przy udziale Komisji Organizacyjnej PAN, Ministerstwa Przemysłu Chemicznego i Ministerstwa Szkolnictwa Wyższego, oraz współpracy PKPG została zorganizowana w dn. 16, 17, 18 maja br. w siedzibie Polskiej Akademii Nauk Konferencja „Surowce mineralne Polski”.

W skład Komitetu Organizacyjnego Konferencji wchodził: dyr. inż. M. Axt, prof. dr St. Bretsznajder, mgr. inż. G. Gawecka, dyr. mgr. A. Radliński, prof. dr W. Trzebiatowski (przewodniczący), mgr. inż. Fr. Wajngot i prof. dr St. Weychert.

W konferencji uczestniczyło 120 najwybitniejszych naszych chemików i geologów. Obok przedstawicieli PKPG i zainteresowanych ministerstw, profesorów, kierowników przemysłu, inżynierów i techników brali w niej udział wybitni przedstawiciele nauki Związku Radzieckiego i NRD. Na czele delegacji radzieckiej stał prof. Malin, specjalista zagadnień kwasu siarkowego, laureat nagrody Stalinowskiej, delegacji niemieckiej przewodniczył prof. Riенаecker dyrektor Instytutu Chemii Nieorganicznej.

Inicjatywa zorganizowania Konferencji wyłoniła się już w toku obrad I Kongresu Nauki Polskiej. Kongres ten był źródłem licznych koncepcji, z których jedną stanowiła zorganizowana w lutym br. w Karpaczu „Teoretyczna Konferencja Chemików (patrz Przem. Chem. 8, 216 (1952)). Konferencja Chemików „Surowce mineralne Polski” była uzupełnieniem poprzedniej.

Charakterystyczną cechą Konferencji surowcowej było wysunięcie kompleksowego ujęcia kluczowych zagadnień i stwierdzenie jego niewątpliwej słuszności, drugą cechą charakterystyczną było skoncentrowanie uwagi uczestników wokół zagadnienia wykorzystania najbardziej ubogich surowców krajowych.

Przedwojenna geologia negatywnie ustosunkowała się do wyżej wspomnianych problemów, uważając wykorzystanie surowców ubogich za nierentowne. Celem obecnej Konferencji było nadanie kierunku i wskazanie metod umożliwiających ekonomiczną i opłacalną ich eksploatację. Możliwe to będzie do zrealizowania gdy

wszystkie potencjalne ośrodki naukowe, zarówno przemysłowe jak i katedry wyższych uczelni, włączą się do tematyki związanej z powiększeniem naszych zasobów surowcowych.

W rezultacie takiego ustosunkowania się polskich geologów, mineralogów i chemików osiągniemy rozszerzenie i wzbogacenie naszych wiadomości o mineralnych bogactwach krajowych.

Konferencja „Surowce mineralne Polski” podkreśliła konieczność współpracy geologii poprzez mineralogię i górnictwo, z technologią, aby technolodzy wiedzieli jakich surowców mogą się spodziewać, a geolodzy — jakie zadania stawia im nowoczesna technologia.

Podajemy charakterystykę 13 referatów wygłoszonych na Konferencji\*).

1. Prof. dr Smulikowski „Geochemia krajowych surowców mineralnych”. Referat podkreśla doniosłe znaczenie geochemii dla gospodarki surowcowej ograniczając się do geochemii potasu, siarki i fosforu. Dziedzina geochemii w Polsce dotychczas leżała odłogiem i to było przyczyną częściowego zahamowania gospodarki surowcowej.

2. Prof. dr Bolewski i dr H. Gruszczyk — „Zagadnienie wykorzystania krajowych surowców mineralnych”. Referat skoncentrował swoją uwagę na słabej znajomości naszych złóż surowcowych trzech wyżej wspomnianych pierwiastków (K,S,P) w ramach grup A, B, C zaznaczając, że w praktyce możliwości wyzyskania naszej bazy surowcowej są przypuszczalnie znacznie wyższe niż fragmentaryczne dane w grupie A o stanie naszych złóż.

3. Prof. dr Tokarski — „Zagadnienie wykorzystania tufów filipowieckich jako surowca potasowego”. Referent omawia szczegółowo pochodzenie tufów i ich znaczenie w przypadku, gdy ich skład chemiczny jest specjalnie korzystny. Już w r. 1909 Rozen wyjaśniał nagromadzenie się potasu w tufach przez proces ich wtórnego przeobrażania się pod wpływem wód hydrotermalnych o pokażnej zawartości potasu. Proces ten

\*) Referaty wygłoszone na Konferencji będą ogłoszone drukiem przez PWN.

nazwał kwalifikacją. Autor referatu poświęcił dużo pracy zagadnieniu tufów. Przy termicznej ich przeróbce uzyskuje się materiał odpadkowy, który technologicznie mógłby być wykorzystany jako surowiec do otrzymywania glinu i żeluz krzemionkowego.

4. Mgr. J. Grzymek — „Wykorzystanie pyłów cementowych jako źródło potasu“. W referacie autor analizuje zagadnienie wykorzystania wysokiej temperatury spiekania przy wypalaniu klinkru portlandzkiego w piecach obrotowych jako taniego źródła energii dla otrzymywania szeregu wartościowych produktów ubocznych. Opanowano już otrzymanie tlenku glinu przy fabrykacji szybkostrawnego cementu, a obecnie referat wysuwa możliwości produkcji siarczanu potasu jako produktu ubocznego przy produkcji cementu portlandzkiego marki „350“.

Autor przewiduje, że na każde 1000 ton otrzymanego dobrego gatunku klinkru portlandzkiego marki „350“ można byłoby uzyskać na tej drodze około 20 t  $K_2SO_4$ .

5. Inż. Sikora — „Aktualne zagadnienia Kłodawskich złóż potasu“. Referent daje charakterystykę złóż potasowych, które w przeważającej części zawierają karnalit, kizeryt i sylwin. Ten skład umożliwia wykorzystanie złóż w kierunku produkcji nawozów potasowych oraz jako źródła artykułów przemysłowych, jak chlorek, siarczan i węglan potasu, chlorek i siarczan magnezu, magnezja palona, siarczan sodu itd. Podkreślono konieczność szybkiego i dokładniejszego zbadania tych złóż.

6. Mgr K. Akerman — „Przemysłowe użytkowanie siarczanu wapniowego“. Referat ten umieszczony jest w bieżącym numerze „Przemysłu Chemicznego“.

7. Prof. dr Weychert — „Otrzymywanie bezwodnika siarkowego i siarczanu wapniowego w procesach ogniowych“.

Autor omawia szczegółowo teoretyczne podstawy procesu jednoczesnego otrzymywania dwutlenku siarki i cennego klinkru cementowego drogą rozkładu  $CaSO_4$  na drodze ogniowej. Metoda ta jest już stosowana, lecz należy jeszcze pokonać wiele trudności dla kompletnego jej opanowania. Badania winny być więc prowadzone dalej i wyjaśnić pewne rozbieżności między praktyką a dotychczasową teorią procesu.

8. Inż. Nielubowicz — „Krajowe złoża gipsu i anhydrytu“. Artykuł omawia zagadnienia częściowo już publikowane w „Przemysle Chemicznym“ 7, 537 (1951).

9. Prof. dr Bretsznajder — „Wykorzystanie dwutlenku siarki z rozcieńczonych przemysłowych gazów odlotowych“ (patrz „Przemysł Chemiczny“ r. 1952 str. 276).

10. Prof. dr Ciborowski — „Wypalanie siarczków metodą fluidyzacji“. Część tego referatu czytelnicy znajdą w „Przemysle Chemicznym“ r. 1952 str. 49, dalszy ciąg będzie drukowany.

11. Prof. dr Morawiecki — „Uwagi o fosforytach krajowych“. Fosfor w Polsce występuje głównie w postaci fosforytów, które są naogół słabo znane. Zawartość  $P_2O_5$  w naszych fosforytach jest zbyt niska dla bezpośredniego ich stosowania do produkcji pełnowartościowego superfosfatu bez uprzedniego wzbogacenia.

Dalsze prace winny iść w kierunku głębszego zbadania złóż fosforytowych oraz metod ich wzbogacania.

12. Prof. dr Bobrownicki — „Obecny stan i możliwości przeróbki krajowych fosforytów“. Streszczenia nie podajemy, gdyż referat był częściowo publikowany w „Przemysle Chemicznym“ r. 1952 st. 163.

13. Dr. E. Błasiak — „Naukowe problemy produkcji termofosfatów“. Referat będzie opublikowany w najbliższym czasie w „Przemysle Chemicznym“.

Referaty wygłoszone na konferencji były ujęte w trzy Sekcje: Potasu, Siarki i Fosforu.

W poszczególnych sekcjach miały miejsce ożywione dyskusje, w których brało udział 50 uczestników.

Dyskutanci podkreślili konieczność pewnej kierunkowości w pracach podstawowych i teoretycznych, kierunkowości nastawienia na badanie naszych surowców i na badanie mechanizmów reakcji, w których te surowce mogą być przerabiane.

Wreszcie w dyskusji zwrócono uwagę na zagadnienie specjalnej wagi dla naszego przemysłu nieorganicznego, a także dla przemysłu chemicznego wogóle, zagadnienie pogłębienia i usprawnienia kontroli technologicznej będącej warunkiem podniesienia kultury technicznej w naszych zakładach na wyższy poziom.

Dyskusja wprowadziła pewne korekty i uzupełnienia do referatów jak np. nakreśliła kierunek badań nad tufami, skorygowała zagadnienie rozwoju produkcji siarczanu amonowego itd. Była ona wzbogacona wystąpieniami gości radzieckich i niemieckich.

Zarówno prof. Malin jak i nasi polscy dyskutanci podkreślali konieczność prac nad produkcją nawozów fosforowych w niskich temperaturach z wyeliminowaniem kwasu siarkowego.

Prof. Malec umocnił nas w przekonaniu, że kierunek badań nad procesem prażenia rud siarkowych drogą fluidyzacji jest słuszny, że badania te powinny być intensywnie prowadzone.

Niemieccy uczeni omawiali swoje najnowsze osiągnięcia, jak wykorzystanie siarczanu magnezu do produkcji kwasu siarkowego lub termofosfatów.

Praktyczne znaczenie miało wystąpienie dr. Reimana, który podkreślił decydujące znaczenie dokładnej kontroli technicznej w procesie otrzymywania kwasu siarkowego z anhydrytu.

Udział gości zagranicznych nie ograniczył się tylko do ich uczestnictwa w obradach. Zwiedzając nasz zakład uczeni radzieccy na naradach produkcyjnych wskazywali na konkretne przyczyny powodujące zakłócenia w procesach technologicznych oraz możliwości dalszej intensyfikacji tych procesów.

Odnosnie gości NRD podkreślić należy ich szczerzy stosunek do nas i chęć podzielenia się własnymi doświadczeniami, co znalazło wyraz w konkretnych udzielanych nam wskazówkach.

Wymiana myśli zarówno między naszymi uczonymi jak uczonymi ZSRR i NRD oraz wysnute na podstawie tej wymiany wnioski — przekonały nas o celowości zorganizowania tego rodzaju Konferencji, które nadawałyby właściwy kierunek pracom badawczym wszystkim zainteresowanych resortów.

Warunkiem zrealizowania wniosków uchwalonych na Konferencji „Surowce mineralne Polski“ jest wzmożenie ambicji i aspiracji naszych uczonych, aby szybciej, głębiej i w większym zakresie prowadzić swe prace badawcze w powiązaniu z zadaniami gospodarki narodowej. Będzie to zgodne z wypowiedzią prof. Malina, który przytoczył słowa Wielkiego Stalina: „Zasadniczym celem nauki jest służenie narodowi“.

Realizacja tego hasła wzmoże potencjał gospodarczy Polski Ludowej i przyczyni się tym samym do wielkiego dzieła, jakim jest utrwalenie pokoju na świecie.

Na zakończenie konferencji uczestnicy uchwalili szereg wniosków. Reasumując uchwalone wnioski możemy ująć je w sposób następujący: postanowiono zwrócić się do PAN o otoczenie opieką badań prowadzonych nad eksploatacją i przeróbką krajowych surowców potasu, siarki i fosforu, a także o włączenie do planów pracy informacyjnej i koordynacyjnej w zakresie surowców w ogólności.

Uchwalono apel do CUG i Ministerstwa Górnictwa o opracowanie planów prac geologicznych w zakresie

badań złóż surowców, które były przedmiotem konferencji.

Zdecydowano zwrócić się do PAN, MPChem. i innych odpowiednich reesortów, do kierownictwa właściwych instytutów, katedr i zakładów uczelnianych o powiązanie planów naukowo-badawczych z aktualnymi problemami eksploatacji i przeróbki krajowych surowców. Uznano za konieczne dokładne zbadanie ich składu, właściwości i struktury oraz podjęcie podstawowych prac nad mechanizmem reakcji chemicznych stosowanych w przemyśle i nad procesem fluidyzacji.

Apel do Ministerstwa Przemysłu Lekkiego ma się przyczynić do zorganizowania póltechnik dla otrzymywania siarczanu potasu przy produkcji cementu portlandzkiego na bazie tufów wulkanicznych. Do Ministerstwa Rolnictwa zebrani apelowali o rozpoczęcie badań nad stosowaniem do celów nawozowych przemielonych tufów i glaukonitów oraz polowych doświadczeń nad użytecznością nowouzyskanych nawozów fosforowych.

---

*Państwowa Komisja Planowania Gospodarczego podaje że przemysł chemiczny wykonał plan za II kwartał r.b. w 100<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.*

*W porównaniu z II kwartałem r. 1951 produkcja ważniejszych produktów przedstawia się następująco:*

<i>kwasy siarkowy</i>	<i>122<sup>0</sup>/<sub>0</sub></i>	<i>nawozy sztuczne</i>	<i>112<sup>0</sup>/<sub>0</sub></i>
<i>soda kaustyczna</i>	<i>101<sup>0</sup>/<sub>0</sub></i>	<i>barwniki</i>	<i>107<sup>0</sup>/<sub>0</sub></i>
<i>„ kalcynowana</i>	<i>106<sup>0</sup>/<sub>0</sub></i>	<i>penicylina</i>	<i>658<sup>0</sup>/<sub>0</sub></i>
<i>celuloza</i>	<i>113<sup>0</sup>/<sub>0</sub></i>	<i>jedwab sztuczny</i>	<i>103<sup>0</sup>/<sub>0</sub></i>

---

# BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO-BADAWCZYCH MPCHEM.

## Próby oczyszczania kwasu fosforowego otrzymanego metodą ekstrakcji

A, Basiński i Z, Sierocki

661. 634. 067. 600. 48

Opracowano metodę oczyszczania silnie zanieczyszczonego kwasu fosforowego otrzymanego z apatytów przez ekstrakcję kwasem siarkowym. Przez odparowanie kwasu fosforowego i prażenie go do 350°C usunięto całkowicie zanieczyszczenia anionowe i związki organiczne, jak również udało się związać większość zanieczyszczeń kationowych w postaci nierozpuszczalnych fosforanów. Usuwanie resztek metali ciężkich, metali ziem alkalicznych, żelaza i glinu osiągnęto przez ich wytrącanie z wyparowanego kwasu fosforowego przy pomocy acetonu lub alkoholu etylowego.

Переработан метод очистки загрязненной фосфорной кислоты, полученной из апатитов экстракцией серной кислоты. Испарением и затем обжигом фосфорной кислоты до 350° С удалены полностью анионные загрязнения и органические соединения. Большинство катионных загрязнений удалось связать в качестве нерастворимых фосфатов. Остатки тяжелых и щелочно-земельных металлов, железа и алюминия устранены осаждением их из испаренной фосфорной кислоты ацетоном или этиловым спиртом.

A method of purification of highly impure phosphoric acid extracted from apatite by sulphuric acid has been worked out. By evaporation and roasting at 350°C of phosphoric acid, all anion impurities and organic compounds have been eliminated and some kation impurities converted into insoluble phosphates. The removal of the remainder of heavy metals, alkali metals, iron and aluminium was achieved by their precipitation from evaporated phosphoric acid with the use of acetone or ethyl alcohol.

### 1. Charakterystyka ogólna

Fosfor występuje w przyrodzie głównie w postaci związków kwasu fosforowego. Najczęściej wykorzystujemy apatyty wodorotlenowe lub węglanowe zwane fosforytami, oraz chlorowcowe<sup>1-3</sup>. Te ostatnie stanowią surowiec mniej korzystny ze względu na trudność usuwania fluorowodoru, który działa niszcząco na aparaturę.

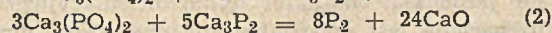
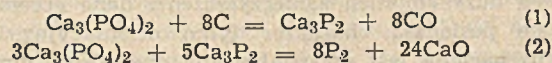
Kwas fosforowy otrzymujemy z apatytów w dwójaki sposób:

1. pośrednio za pomocą destylacji;
2. bezpośrednio przez ekstrakcję.

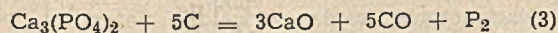
Najogólniej stosowaną metodą otrzymywania czystego kwasu fosforowego jest metoda destylacji termicznej lub elektrycznej.

W metodach termostylacyjnych ogrzewamy fosforan z węglem i krzemionką w zakresie temperatur 1400°—1600°C.

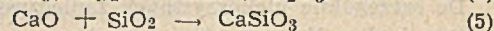
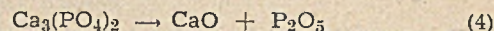
Proces przebiega w dwóch następujących fazach:



Poniżej temperatury 1550°C szybkość redukcji (1) jest mniejsza niż szybkość destylacji (2), powyżej tej temperatury odwrotnie. Całkowity proces możemy wyrazić w przybliżeniu przy pomocy następującego równania sumarycznego:



Krzemionka spełnia w tym procesie rolę czynnika wiążącego tlenek wapnia. Potęguje ona przez to dysocjację termiczną fosforanu wapnia:



i przesuną równowagę w kierunku wydzielania par fosforu (3). Pięciotlenek fosforu ulega częściowo redukcji według równania:



Dodatek krzemionki obniża temperaturę procesu ułatwiając powstawanie łatwousuwalnej szlaki. Topliwość szlaki jest uzależniona od stosunku CaO : SiO<sub>2</sub>.

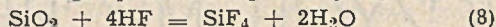
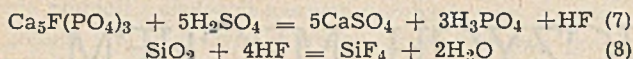
W metodach elektrodestylacji posługujemy się piecami jedno lub trójfazowymi z elektrodami ciągłymi biorącemu udział w reakcji. Łuk Volty między elektrodami pozwala na utrzymanie temperatury 1500°—1600°C.

Zmielony apatyt z węglem i piaskiem (dodanym według wskaźnika kwasowości) doprowadza się w miarę odpuszczania szlaki. Wskaźnik redukcji przyjmuje wartość 0,96—0,97. (Wskaźnik redukcji wyraża wartość stosunku fosforu zredukowanego w parach i związanego z żelazem do fosforu w formie utlenionej na początku procesu).

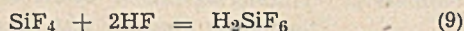
Zależnie od zawartości żelaza w surowcu, współczynnik destylacji (wyrażający stosunek fosforu zawartego w parach do początkowej ilości fosforu) osiąga wartość 0,95.

Metody ekstrakcyjne polegają na wyparciu z apatytu kwasu fosforowego przez kwas siarkowy lub azotowy. Znacznie rzadziej stosuje się kwas solny. W czasie procesu ekstrakcji domieszki żelaza, glinu, potasowców i część krzemionki przechodzą do roztworu.

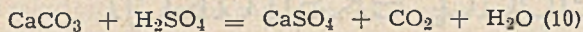
Proces ekstrakcji kwasem siarkowym przebiega według następujących równań:



Część fluorku rzemu ulatnia się, część zaś reaguje z fluorowodorem tworząc kwas fluorokrzemowy:

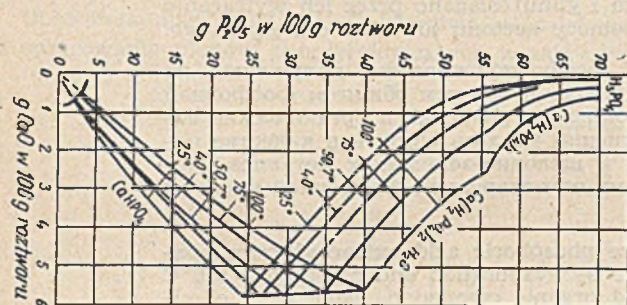


Domieszki węgla wapnia powodują straty kwasu siarkowego, który ulega przemianie na siarczan wapnia:



2. Zanieczyszczenia surowego kwasu fosforowego otrzymanego drogą ekstrakcji.

Najbardziej istotne zanieczyszczenie surowego kwasu fosforowego otrzymywanego metodą ekstrakcji stanowi wapń. Zawartość wapnia w układzie  $\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  przedstawia rysunek 1.



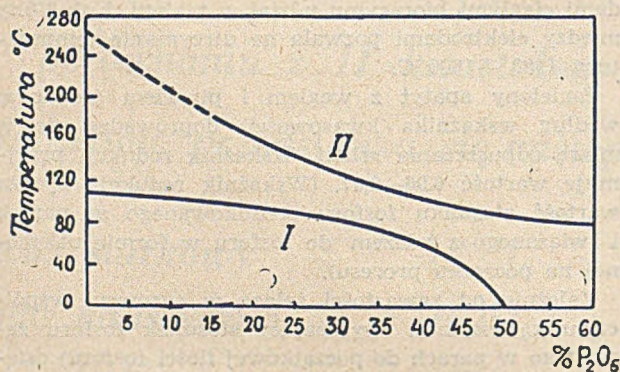
Rys. 1.

Zawartość tlenku wapnia w układzie  $\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$

Do szczególnie niekorzystnych zanieczyszczeń należą żelazo i glin. Nasycony roztwór kwasu fosforowego zawiera około 2%  $\text{FePO}_4$ .

Przez prażenie apatytów w obszarze temperatur  $850^\circ\text{C}$ — $1050^\circ\text{C}$  osiągamy zmniejszenie rozpuszczalności tlenku żelazowego i glinowego w kwasach.

Powstający w czasie ekstrakcji apatytów kwasem siarkowym siarczan wapnia strąca się w stanie uwodnionym, przy czym stopień jego uwodnienia jest uzależniony od temperatury i zawartości kwasu fosforowego<sup>3)</sup>. Zależność tę przedstawia rysunek 2.



Rys. 2.

Zależność stopnia uwodnienia siarczanu wapnia od temperatury i zawartości kwasu fosforowego.

Forma kryształów siarczanu wapnia zależy od rodzaju jonu występującego w nadmiarze. Nadmiar jonów wapnia powoduje powstawanie kryształów

ciężkich i krótkich, nadmiar jonów siarczanowych — kryształów grubszych i dłuższych.

Kwas ekstrakcyjny zawiera również 0,8%—1,5% fluoru co stanowi około 75% całkowitej ilości fluoru występującego w surowcu. Jeden ze sposobów usuwania fluoru polega na strącaniu fluorokrzemianu sodowego przez dodatek chlorku sodu. W ten sposób możemy obniżyć zawartość fluoru do 0,2%—0,3%.

Dalsze domieszki stanowią krzemionka, magnez, potasowce, arsen, i związki organiczne.

### 3. Cel pracy.

Celem naszych badań było opracowanie metody oczyszczania surowego kwasu fosforowego otrzymywanego przez ekstrakcję apatytów kwasem siarkowym. Zdawaliśmy sobie sprawę, że zagadnienie jest trudne. W literaturze naukowej brak jest bowiem prac, które zajmowałyby się sprawą oczyszczania kwasu fosforowego o tak znacznej ilości różnorodnych zanieczyszczeń, jaką zawierał kwas przez nas badany. Spotkaliśmy jedynie szereg wzmianek o patentowanych metodach oczyszczania w przypadkach mniej skomplikowanych. Poniżej podajemy ważniejsze z nich:

1. „Ruhchemie A-G“ otrzymuje kwas fosforowy przez termiczny rozkład soli amonowych w próżni<sup>4)</sup>.
2. K. O. Schmitt ekstrahuje fosforany kwasem solnym w obecności ciekłych alkoholi<sup>5)</sup>. Szczególnie nadaje się tu alkohol metylowy i izobutyłowy. Chlorek wapnia strąca się przy tym całkowicie.
3. John H. Coleman stosuje ekstrakcję apatytów kwasem fosforowym<sup>6)</sup>. Żelazo i glin pozostają nie rozpuszczone. Wapń strąca się przez dodanie kwasu siarkowego. W ten sposób otrzymujemy kwas stężony o dużej czystości.
4. Podczas prażenia surowego stężonego kwasu fosforowego<sup>7)</sup> powyżej  $300^\circ\text{C}$  ulatniają się następujące zanieczyszczenia: F, Si, As. Inne, jak żelazo i glin, tworzą trudno rozpuszczalne metafosforany, które łatwo oddzielić przez filtrację. Kwas metafosforowy przechodzi w ortofosforowy przy rozcieńczeniu wodą.
5. Dla celów farmaceutycznych otrzymywano kwas fosforowy<sup>8)</sup> działając mieszaniną alkoholu i eteru na 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

### Część doświadczalna

#### 4. Charakterystyka surowego kwasu fosforowego.

Surowy kwas fosforowy jest cieczą syropową. Gęstość badanego przez nas kwasu, wyznaczona areometrem, wynosiła  $d = 1,432$ . Odpowiada ona stężeniu 55,2%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Należy jednak podkreślić, że ze względu na duży stopień zanieczyszczenia dane areometryczne posiadają charakter tylko orientacyjny. Barwa herbaciana jest uwarunkowana obecnością jonów żelazowych. Stwierdzono to przez wymianę na kationie „Escarbo 161“ w cyklu wodorowym. Po przepuszczeniu przez kationit kwasu rozcieńczonego czterokrotnie wodą barwa niknie.

Surowy kwas fosforowy przedstawia układ trwały. Rozcieńczenie wodą wywołuje natomiast powolną hydrolizę. Wytrąca się biały, galaretowaty osad. Podczas ogrzewania na łaźni wodnej hydroliza zachodzi szybko. Ilość osadu rośnie wyraźnie ze stopniem rozcieńczenia.

### 5. Metody badania zanieczyszczeń kwasu fosforowego.

Zanim przejdziemy do opisu opracowanej przez nas metody oczyszczania kwasu fosforowego, scharakteryzujemy najpierw sposób badania kwasu fosforowego na zanieczyszczenia. Posługiwaliśmy się dwiema metodami analizy: orientacyjną i próbami czystości.

Metoda orientacyjna polegała na strącaniu osadu i przybliżonej ocenie zanieczyszczeń na zasadzie ich objętości. Pozwoliła ona na łatwe śledzenie przebiegu oczyszczania, była wygodna i konieczna z powodu dużych ilości i różnorodności zanieczyszczeń.

Próby czystości przeprowadzaliśmy według przepisów Mercka<sup>9)</sup> i według Berla-Lunge<sup>10)</sup>.

### 6. Metoda oczyszczania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego.

Należy nadmienić, że próbowano oczyścić kwas fosforowy drogą wymiany jonowej na kationicie „Escarbo 161“. Stwierdzono, że wymiana ta jest zależna od stężenia kwasu. Przez rozcieńczanie próbki osiągnęto czystość większą, jednak rozcieńczenie jest nie pożądane. Wobec dużych ilości zanieczyszczeń kationowych i małej pojemności wymiennej używanego kationitu zaniechano tej drogi oczyszczania.

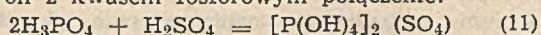
Dalsze próby pozwoliły na opracowanie poniżej opisanej metody oczyszczania surowego kwasu fosforowego przeprowadzonej w skali laboratoryjnej.

Próbki kwasu fosforowego o objętości 200 ml odparowywano na parownicy ze szkła „Duran“ przez ogrzewanie palnikiem na siatce azbestowej. Podczas ogrzewania, gdy temperatura przekroczy 100°C, można stwierdzić wydzielanie się składników lotnych. Początkowo głównym składnikiem jest woda. Intensywne parowanie przebiega w obszarze temperatur 110°—125°C. Ulatniają się tu fluorek krzemu i fluorowodor. Świadczy o tym wydzielanie się zawiesiny na wilgotnej bagietce. Termometr wstawiony do wrzącego kwasu ulega nadgrzaniu.

W wyższych temperaturach parowanie słabnie, zaś na dnie parownicy pojawia się zwarty osad przylegający silnie do dna. Powyżej 220°C, a więc po całkowitej przemianie kwasu ortofosforowego na pirofosforowy, parowanie praktycznie ustaje.

Powyżej 300°C obserwujemy zwęglanie się substancji organicznych stanowiących zanieczyszczenie. Najpierw stop brunatnieje, następnie wydziela się na wierzchu czarna smołowata warstwa. Stop zaczyna wrzeć. Po pewnym czasie smoła ginie całkowicie. Wydzielające się pary wykazują odczyn silnie kwaśny czerwieniąc metyloranż. Kropla chlorku baru na bagietce wykazuje zmętnienie, co świadczy o zachodzącej destylacji kwasu siarkowego.

Należy tutaj zaznaczyć, że obecność pewnej ilości kwasu siarkowego jest pożyteczna, gdyż umożliwia utlenienie zanieczyszczeń organicznych. Duże stężenie kwasu siarkowego jest jednak nie pożądane, gdyż tworzy on z kwasem fosforowym połączenie:



co powoduje straty kwasu fosforowego.

Objętość kwasu fosforowego malała przy parowaniu i prażeniu do 350°C z 200 ml do około 70 ml. Pozostałość po prażeniu rozcieńczano wodą do pierwotnej objętości 200 ml. Po odfiltrowaniu otrzymany kwas fosforowy poddawano badaniom na czystość za pomocą opisanych powyżej prób czystości. Stwierdzono, że jest on całkowicie pozbawiony zanieczyszczeń o charakterze anionowym, które w czasie parowania

uolotniły się w postaci odpowiednich kwasów: chlorowodorowego, fluorowodorowego i siarkowego. Podczas prażenia rozłożyły się i uolotniły całkowicie związki organiczne i arsen. Krzemionka oraz większość wapnia, magnezu, żelaza i glinu pozostają związane w postaci trudnorozpuszczalnych fosforanów.

Okazało się jednak, że żelazo, glin i ziemie alkaliczne nie zostały usunięte całkowicie. Zawartość ich stanowiła ogółem jeszcze około 26% ilość pierwotnej. Zanieczyszczenia składały się głównie ze związków żelaza i glinu, które pozostają w roztworze w postaci nie dających się usunąć połączeń kompleksowych z kwasem fosforowym.

Aby usunąć resztki zanieczyszczeń, dodawaliśmy do odprażonego do 350°C i rozcieńczonego do pierwotnej objętości kwasu fosforowego 3,5-krotną objętość acetonu. Wytrącał się przy tym grubokrystaliczny osad szybko opadający na dno. Roztwór nad osadem stawał się szybko klarowny. Po zdekantowaniu roztworu aceton odparowywaliśmy z kolby destylacyjnej.

Analogiczne próby przeprowadzaliśmy z alkoholem etylowym i metylowym. Dodatek czterokrotnej objętości alkoholu etylowego powodował również wytrącanie się szybko opadającego osadu. Po sześciu godzinach roztwór stawał się zupełnie klarowny. Po dodaniu sześciokrotnej objętości alkoholu metylowego wydzielał się osad wprawdzie drobny ale trudno opadający na dno.

Najlepsze wyniki osiągaliliśmy z acetonem, najgorsze z alkoholem metylowym.

Otrzymany w ten sposób kwas fosforowy odpowiadał próbie czystości na metale ciężkie i ziemie alkaliczne, jednak zawierał jeszcze ślady żelaza, których nie zdołaliśmy usunąć.

### 7. Dyskusja wyników

W oparciu o wyniki uzyskane w czasie naszych badań, jak również w oparciu o dokumentację naukową, możemy wyciągnąć zasadniczy wniosek, że otrzymanie czystego kwasu fosforowego należy rozpocząć od surowca pierwotnego, a więc od apatytu.

Przez umiejętne pokierowanie procesem ekstrakcji można by prawdopodobnie obniżyć zawartość zanieczyszczeń, np. krzemionki, żelaza i glinu. Obecność krzemionki utrudnia w silnym stopniu proces oczyszczania, gdyż w czasie odparowywania i prażenia, krzemionka osiada na dnie i naraża aparaturę na pęknięcie. Usunięcie żelaza i glinu umożliwiłoby, być może, zastosowanie oczyszczania za pomocą sorbentów.

Przez parowanie i następnie przez lekkie prażenie kwasu fosforowego do 350°C osiągamy dokładne usunięcie anionów, substancji organicznych, arsenu i krzemionki. Związaniu ulega również większość zanieczyszczeń kationowych w postaci trudnorozpuszczalnych fosforanów (74%).

Dalsze oczyszczenie od metali ziem alkalicznych, żelaza i glinu można osiągnąć przez zadanie wyprażonego kwasu fosforowego acetonem lub alkoholem etylowym, (gorzej metylowym) przez zdekantowanie i przez następne usunięcie dodanego składnika za pomocą odparowania.

Należy zaznaczyć, że kwas fosforowy nadgryza podczas parowania aparaturę, co pociąga konieczność zastosowania materiału odpornego na jego działanie.

W literaturze<sup>11)</sup> znajdujemy następujące materiały odporne na działanie kwasu fosforowego:

Tablica  
Materiały odporne na działanie kwasu fortorowego

Materiał	Stężenie kwasu	Temp.	Cherakterystyka
Everdur 1010	84%	180°	bb bez powietrza
		120°	b na powietrzu
Mosiądz 85	84%	180°	b bez powietrza
		180°	b bez powietrza
Ambraloy 928	84%	180°	b bez powietrza
		120°	bb bez powietrza
		180°	ub na powietrzu
		120°	b na powietrzu
Durco. KA2S Mo	84%	120°	bb
		180°	ub
Kwarc	stęż.	300°	ub

(Wyjaśnienia skrótów: bb = 0—5 g/m<sup>2</sup> · dzień;  
b = 5—10 g/m<sup>2</sup> · dzień;  
ub = powyżej 10 g/m<sup>2</sup> · dzień)

## Literatura

1. Remy H. Lehrbuch der anorganischen Chemie. I Leipzig (1940).
2. Betehtin A. G.: Minierałoga, Moskwa (1950).
3. Pozin M. E.: Tiechnologia mineralnych soliej, Leningrad (1949).
4. DRP 538549 14/II. 1931
5. Schmitt K. O., I. G. Farbenindustrie.: DRP 621713.
6. Coleman J. H.: Southern Phosphate Corp. AP 238413 18/IX. 1945
7. USP 2,415,797, Feb. 11. 1947.
8. USP 2, 424, 992, Aug. 5. 47.
9. Merck E.: Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, Darmstadt (1931).
10. Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. III, 584. Berlin (1934).

# Badania stopnia dezodoryzacji tłuszczów

I. Kaganowicz

Kier. Działu — Prof. Dr W. Świętosławski

665.353.6.067.75:543.85

Opracowano obiektywną metodę oznaczania stopnia dezodoryzacji tłuszczów, która polega na oznaczaniu liczby utlenienia („LU”) substancji zapachowych i smakowych zawartych w tłuszczach. Podano projekt przemysłowego zastosowania tej metody.

Переработан объективный метод обозначения степени дезодоризации жиров определением окислительного числа веществ, придающих запах и вкус жирам. Предложен проект применения этого метода в жировой промышленности.

An objective method of determining the degree of fat desodourisation has been worked out. The method consists in determining the oxidation number of the substances contained in fats and producing odour and taste. A design of industrial application of this method has been given.

Celem dezodoryzacji (odwaniania) jest usuwanie z tłuszczu związków, które nadają mu nieprzyjemny smak i zapach. Do związków tych należą przede wszystkim aldehydy i ketony rzędu C<sub>6</sub>—C<sub>14</sub> i odpowiadające im alkohole.

Skład substancji smakowych i zapachowych jest różny dla różnych tłuszczów. Stwierdzono<sup>1)</sup>, że lotne substancje zapachowe oleju kokosowego składają się przeważnie z ketonu metyloonylowego, małych ilości ketonu metyloheptylowego, metylodecyloвого i odpowiednich alkoholi, zapachowe zaś substancje oleju rzepakowego — ze związków zawierających siarkę. Wydaje się, że substancje zapachowe i smakowe nie są identyczne, gdyż w procesie dezodoryzacji olej zawsze traci przykry zapach wcześniej od nieprzyjemnego smaku.

O zakończeniu procesu dezodoryzacji tłuszczów w skali technicznej decyduje majster rafinerii, kierując się zapachem i smakiem dezodoryzowanego tłuszczu. Dlatego też często rafineria skraca lub przedłuża niepotrzebnie proces dezodoryzacji. Jedno i drugie ma ujemny wpływ na jakość oleju, co z kolei wpływa na pogorszenie jakości margaryny.

Wobec powyższego należało opracować obiektywną metodę oznaczania stopnia dezodoryzacji.

Literatura podaje metody oznaczania liczby kwasowej, liczby zmydlenia i procentu nietłuszczów zawartych w oleju<sup>2)</sup>. Jednak na podstawie oznaczania tych wielkości nie można wyprowadzić wniosku

o stopniu dezodoryzacji tłuszczu ze względu na małą ilość substancji zapachowych w oleju wahającą się w granicach 0,1—0,5%. Doświadczenia nasze potwierdzają to w zupełności.

Oleje przed i po dezodoryzacji różnią się liczbą kwasową, natomiast różnice między poszczególnymi próbkami o różnym stopniu dezodoryzacji leżą w granicach błędów analitycznego (Tabela I).

Tabela I

Liczba kwasowa, liczba zmydlenia i procentowa zawartość nietłuszczów, oznaczone dla olejów 1, 2, 3 o różnych stopniach dezodoryzacji.

Nr próbki	t°C oleju	L. K.	L. Z.	% nietłuszczów
przed dezodoryzacją	—	0,397	172,1	0,232
1	160	0,161	181,8	0,094
2	180	0,165	181,0	0,092
3	200	0,166	182,0	0,092

Wobec powyższego opracowano w naszym laboratorium metodę oznaczania stopnia dezodoryzacji w oparciu o badanie kondensatu, w którym substancje zapachowe występują w znacznie większym stężeniu, niż w oleju.

Jakość i ilość lotnych substancji zapachowych i smakowych zawartych w oleju zależec będzie od gatunku surowca, sposobu tłoczenia, rafinacji, hydratacji itp. procesów technologicznych. Należy zaznaczyć, że dokładne zbadanie substancji zawartych w kondensacie po dezodoryzacji oleju rzepakowego



jest zagadnieniem ważnym dla wszechstronnego wykorzystania naszego surowca krajowego.

W tej pracy ograniczyliśmy się do znalezienia pewnej wielkości proporcjonalnej do stopnia dezodoryzacji. Za wielkość tę obraliśmy liczbę utlenienia kondensatu („LU“<sup>\*)</sup>). W dezodoryzacji periodycznej liczba utlenienia kondensatu wyraża się ilością mg  $KMnO_4$  zużytych na utlenienie substancji zawartych w 1 l kondensatu.

W związku z powyższym przeprowadzono dezodoryzację oleju rzepakowego w skali laboratoryjnej oznaczając liczbę utlenienia odbieranych kondensatów co 30 minut.

W opracowanej metodzie przegrzana para wodna przez rurkę kapilarną dostaje się do zbiornika z olejem, w którym zachodzi proces dezodoryzacji. Para wraz z substancjami unoszonymi z oleju przechodzi przez chłodnicę wodną do zbiornika chłodzonego wodą. Niskie ciśnienie utrzymywane jest w aparaturze za pomocą pompy wodnej. Proces dezodoryzacji prowadzono stale w jednakowych warunkach: temp. oleju  $180^{\circ}C$ , ciśnienie w aparaturze 11 mm Hg, temp. wody w kociołku  $40^{\circ}C$ . Liczbę utlenienia kondensatu odbieranego co 30 minut oznaczano w sposób następujący: 5–10 ml kondensatu odmierzonego pipetą do czystej kolbki stożkowej rozcieńcza się do objętości 25 ml, dodaje 15 ml  $H_2SO_4$  (1 cz. stęż.  $H_2SO_4$  ch. cz. + 3 cz.  $H_2O$  dest.) i 20 ml  $1/10$  n  $KMnO_4$ . Otrzymany roztwór ogrzewa się silnym płomieniem do wrzenia i następnie trzyma przez 10 minut nad małym płomieniem. Potem dodaje się 10 ml 1 n  $Na_2C_2O_4$  i nadmiar odmiareczkowuje  $1/10$  n  $KMnO_4$ . Wyniki przedstawione są na tabeli II i wykresie 1.

T a b e l a II

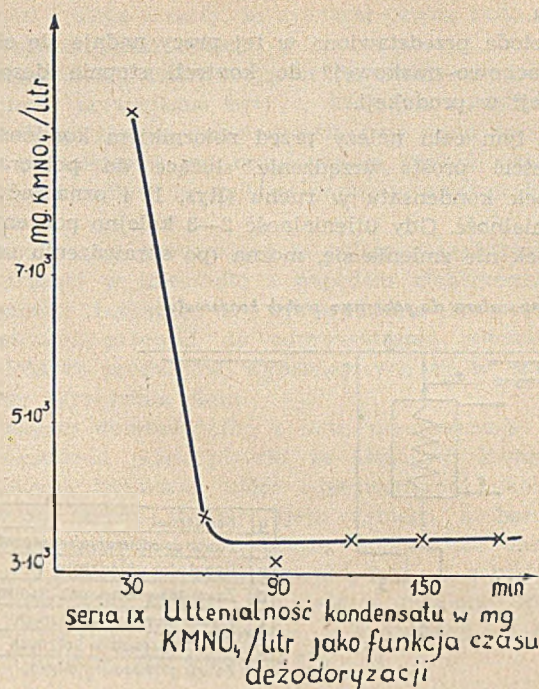
Dezodoryzacja oleju rzepakowego	„L.U.” Kondensatów pobieranych co 30 min. wyrażona w mg $KMnO_4/1$ litr $\times 10^3$					
	1	2	3	4	5	6
Seria VIII	9,0	6,1	5,6	5,5	4,9	—
Seria IX	9,2	3,7	3,1	3,4	3,4	3,5
Seria X	9,6	8,9	6,3	4,8	3,4	3,7

Z tabeli i wykresu widzimy, że „LU“ kondensatu maleje i zbliża się do pewnej wartości stałej. Wynika stąd, że na początku dezodoryzacji z oleju została cdciągnięta większa ilość substancji. Następnie ilość substancji lotnych unoszonych z parą wodną maleje i po czasie około 90 minut przyjmuje wartość stałą. W tym stadium proces dezodoryzacji zbliża się ku końcowi. Przykry zapach i smak oleju zanikały w miarę spadku „LU“ kondensatu, przy czym z reguły zapach zanikał wcześniej. Próbkę oleju danej serii, odpowiadające końcowym kondensatom o jednakowej „LU“, smakowo nie różniły się między sobą.

Z wykresu i tabeli widzimy, że po ustaleniu się „LU“, jest ona jeszcze dość wysoka („LU“ dla wody dest. wynosi ok. 4). Dla wyjaśnienia powyższego wytrząsano olej utrzymywany po dezodoryzacji z wodą destylowaną. Ilość użytej wody była równa ilości ostatniego kondensatu. Po oddzieleniu wody od oleju oznaczono jej utlenialność. Otrzymano  $LU = 3,4 \times$

<sup>\*)</sup> Ze względu na to, że utlenialność kondensatu określa się ilością zużytego  $KMnO_4$ , można wprowadzić zamiast terminu „L. U.“ (liczba utlenienia) — „L. Mn.“ (liczba manganowa).

W y k r e s I



Utlenialność kondensatu w mg  $KMnO_4$ /litr jako funkcja czasu dezodoryzacji. Frakcje kondensatu odbierane co 30 min. Temp. oleju  $180^{\circ}C$ . Temp. kotła  $40^{\circ}C$ . Seria IX

$\times 10^3$  i  $3,3 \times 10^3$  mg  $KMnO_4$ . Wartości te są bliskie „LU“ ostatnich kondensatów (Patrz Tab. II, seria 9 i 10). Świadczy to o tym, że wysoka (w porównaniu z wodą dest.) „LU“ ostatniego kondensatu jest w znacznej mierze powodowana ilością oleju i kw. tłuszczowych, unoszonych z parą wodną.

Otrzymane wyniki dają się wytłumaczyć w sposób następujący: Dezodoryzację można rozpatrywać jako proces destylacji substancji zapachowych z parą wodną. Przegrzana para wodna zachowuje się jak gaz obojętny i nie wpływa chemicznie na unoszone z oleju substancje. Ciśnienie par substancji smakowych i zapachowych, zawartych w oleju, jest b. małe w porównaniu z ciśnieniem pary wodnej. Dla ketonu metyloonylowego o koncentracji 0,2% w temp.  $160^{\circ}$  prężność pary wynosi ok. 0,5 mm Hg<sup>1)</sup>.

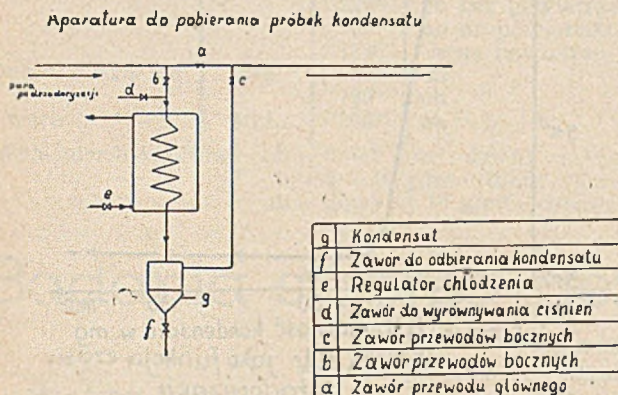
Dla danego surowca w identycznych warunkach dezodoryzacji można przyjąć bez dużego błędu, że ciśnienie par substancji rozpuszczonych w oleju jest proporcjonalne do ich koncentracji, zaś ilość drobin unoszonych z parą wodną jest proporcjonalna do ich ciśnienia. Z drugiej strony ilość substancji zawartych w kondensacie jest proporcjonalna do zawartości tychże w parze wodnej. Wobec powyższego „LU“ — wielkość proporcjonalna do ilości substancji smakowych i zapachowych w kondensacie, świadczy o stopniu zawartości tych substancji w oleju. Innymi słowy na podstawie spadku „LU“ wyprowadzamy pośrednio wniosk o stopniu dezodoryzacji oleju.

Opierając się na wynikach wyżej podanych doświadczeń zastosowano opisaną metodę do ustalania optymalnych parametrów dezodoryzacji oleju rzepakowego metodą ciągłą w skali półtechnicznej i otrzymano wyniki zadowalające. Przy dezodoryzacji ciągłej należy oczywiście oznaczać utlenialność konden-

satu przypadającego na 1. l: zdezodoryzowanego oleju.

Metoda przedstawiona w tej pracy nadaje się obok „zapachowo-smakowej“ do kontroli stopnia dezodoryzacji w produkcji.

W tym celu należy przed zbiornikiem kondensatu umieścić proste urządzenie służące do pobierania próbek kondensatu w ruchu (Rys. 1) i oznaczać ich utlenialność. Gdy utlenialność 2—3 kolejno pobranych próbek nie zmienia się, można (po sprawdzeniu sma-



Rys. 1

ku produktu) proces dezodoryzacji zakończyć. Próbkę należy pobierać w odstępach 30 minutowych. Dla danego surowca, dezodoryzowanego w jednakowych warunkach, można ustalić standartową, uproszczoną

metodę oznaczania „LU“, polegającą na dodawaniu określonej ilości mianowanego  $\text{KMnO}_4$  do stałej ilości (10 ml) kondensatu zakwaszonego 15 ml ch. cz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3). Przy utrzymywaniu się barwy fioletowej po ogrzaniu roztworu do wrzenia proces dezodoryzacji można zakończyć. Ilość dodawanego  $\text{KMnO}_4$  należy ustalić eksperymentalnie dla danego surowca, warunków dezodoryzacji i danej aparatury.

#### Wnioski

1. Opracowano obiektywną metodę oznaczania stopnia dezodoryzacji tłuszczów, polegającą na oznaczaniu utlenialności substancji zawartych w otrzymanym kondensacie.
2. Stwierdzono, że liczba utlenienia („LU“) kondensatu jest proporcjonalna do ilości lotnych substancji zapachowych i smakowych zawartych w tłuszczu.
3. Podano projekt zastosowania wyżej opisanej metody do kontroli stopnia dezodoryzacji tłuszczów w przemyśle.

#### Literatura

1. H. Schönfeld — „Neuere Verfahren zur Raffination von Oelen und Fetten“, Berlin, (1931).
2. E. Kadmer — „Fettöle, Wachse, Harze“, Hannover (1949).
3. A. E. Bailey — „Industrial Oil and Fats Products“ New York (1945).
4. B. Tjutjunnikow, G. Juchnowski i A. Markman „Technologie pierierobki żirow“, Moskwa (1950).

## Spoiwa rdzeniowe z olejów rybich

J. Michałowska i J. Kossakowski

679. 582 : 621. 743. 422

Opisano metodę otrzymywania spoiw rdzeniowych z olejów rybich w skali laboratoryjnej, ćwierćtechnicznej i przemysłowej. Podano własności fizykochemiczne i technologiczne otrzymanych spoiw i wyniki badań technicznych przeprowadzonych w sześciu odlewniach.

Описан метод получения вяжущих ядерных веществ из рыбного масла в лабораторном, четверть — техническом и промышленном масштабе. Поданы физико-химические и технологические свойства полученных вяжущих веществ, а также результаты технических исследований в шести литейных заводах.

A method of preparing core adhesives from fish oil on laboratory, pilot plant and industrial scale has been described. Physico-chemical and technological properties of core adhesives as well as the results of technical investigations in six foundries have been discussed.

Surowcem do otrzymywania tego typu spoiw były następujące rodzaje olejów rybich: tran z wątroby dorsza (I-go i II-go gatunku), olej z certy, a w dalszej fazie pracy olej odpadkowy z produkcji mączki rybnej i olej odpadkowy przy soleniu śledzi.

Zasada sporządzania spoiw rdzeniowych z olejów rybich opiera się na polimeryzacji nienasyconych związków, wchodzących w skład omawianych surowców. Powoduje to powstawanie produktów o długich łańcuchach węglowych i odpowiednio wysokim ciężarze cząsteczkowym. Produkty te wykazują znaczną lepkość w porównaniu z surowcem wyjściowym i posiadają dobre własności wiążące dla formowania rdzeni piaskowych

#### 1. Opis metody otrzymywania spoiw rdzeniowych z olejów rybich

W celu otrzymania spoiw rdzeniowych z olejów rybich, oleje wyjściowe bez żadnego wstępnego przygotowania poddawano procesowi polimeryzacji termicznej, który polegał na kilkugodzinnym ogrzewaniu surowca w granicach temperatur 240 — 300° C przy zastosowaniu sprężonego powietrza, jako czynnika przyspieszającego bieg reakcji. Próby stosowania innych katalizatorów do procesu polimeryzacji olejów rybich (np.  $\text{MnO}_2$  czy glejty ołowianej) nie przyniosły spodziewanych wyników.

Poza tym ujemną stroną dodawania tych substancji była konieczność usuwania ich z gotowych produk-

tów. Wobec znacznej lepkości otrzymanych spoiw wymagało to używania pras filtracyjnych.

Zasadniczym zagadnieniem przy prowadzeniu badań nad polimeryzacją olejów rybich była sprawa uchwycenia odpowiedniego stopnia polimeryzacji, który by zapewniał wytworzonemu produktowi jak najwyższe własności technologiczne wymagane od spoiw.

Na podstawie doświadczeń przekonano się, że gdy w ustalonych już granicach temperatur prowadzi się polimeryzację zbyt krótko — w wyniku otrzymuje się produkty o małej lepkości i niedostatecznej sile wiążącej dla formowania rdzeni. Jeżeli natomiast proces polimeryzacji trwa zbyt długo — otrzymane produkty tworzą rodzaj żywicy (przypominającej wyglądem fakturę) która nie nadaje się do użycia jako spoiwo.

Można wprawdzie uchwycić jeszcze taki stopień polimeryzacji, kiedy polimer posiada już zbyt dużą cząsteczkę, aby mógł w tej postaci znaleźć bezpośrednie zastosowanie jako spoiwo, ale po rozcieńczeniu rozpuszczalnikiem (benzyna) osiąga właściwości spoiw. Późniejsze badania technologiczne spoiw wykazały jednak, że produkty zawierające rozpuszczalnik posiada-

Tran II-go gatunku różnił się tym od tranu I-go gatunku i oleju z certy, że zawierał pewną ilość zanieczyszczeń (łuski rybie).

Badania nad polimeryzacją olejów rybich na spoiwa rdzeniowe prowadzone były w kierunku znalezienia optymalnego stopnia polimeryzacji, przy czym zmiennymi parametrami był czas trwania reakcji, temperatura i wpływ czynników przyspieszających bieg procesu.

Polimeryzację prowadzono w kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło z napędem elektrycznym, termometr, bełkotkę do wprowadzania sprężonego powietrza i przewód do odprowadzania powietrza oraz lotnych produktów, wydzielających się w czasie procesu ogrzewania oleju.

Powietrze doprowadzano z butli przepuszczając je dla osuszenia przez płuczki ze stężonym kwasem siarkowym. Powietrze, które odprowadzano z kolby, porywało lżejsze frakcje oleju rybiego o bardzo przykrym zapachu, co stworzyło konieczność zastosowania absorberów z węglem aktywnym i z ługiem.

Na podstawie szeregu doświadczeń ustalono optymalne warunki dla procesu polimeryzacji olejów rybich w skali laboratoryjnej (Tab. 1).

T a b e l a 1

Olej	Ilość oleju użytego do polimeryzacji w kg	Temp. w °C	Czas w godz.	Czynnik dodatkowy	Własności produktu		
					c. wł. w 15°C g/ml	Lepkość w 100°C w °E	Liczba jodowa
tran I gat. sygnatura próbki P III	0,400	240 — 260	5	Spręż. pow. przepuszczane z szyb. 2 l/min	0,982	17,95	64,7

ją gorsze własności wytrzymałościowe od polimerów, które nie wymagają stosowania rozpuszczalnika.

Porównanie stopnia polimeryzacji otrzymywanych produktów na podstawie oznaczania ich ciężaru cząsteczkowego było niewykonalne ze względu na to, że oleje rybnie stanowią mieszaninę różnego typu związków o bliżej nieznanym składzie.

Dla uzyskania więc potrzebnych danych posługiwano się oznaczaniem lepkości i ciężaru właściwego polimerów, co jednak w dalszej fazie pracy przy użyciu olejów rybich różnego gatunku i pochodzenia okazało się niewystarczające i stworzyło konieczność dodatkowego oznaczania liczby jodowej.

## 2. Przebieg polimeryzacji olejów rybich w skali laboratoryjnej

Surowcem stosowanym do badań laboratoryjnych były oleje rybnie (określone według specyfikacji Centrali Rybnej, jako tran I-go i II-go gatunku) oraz olej z certy.

Zbadane przez nas własności wymienionych produktów były zbliżone i posiadały przeciętną wartość następującą:

lepkość w 50°C	2,9°E
lepkość w 100°C	1,6°E
wskaźnik lepkościowy	178,5
ciężar właściwy w 15°C	0,925 g/ml
barwa	żółta
liczba jodowa	125
temperatura krzepnięcia	— 10°C

Badania przeprowadzone przez Instytut Odlewnictwa nad własnościami technologicznymi uzyskanych przez nas spoiw typu P<sub>III</sub> wykazały, że spoiwa te posiadają własności wytrzymałościowe odpowiadające własnościom najlepszych spoiw naturalnych (olej lniany).

W tabelach 2 i 3 zostały umieszczone własności technologiczne spoiw P<sub>III</sub> według oznaczenia Instytutu Odlewnictwa (Nr 129/244).

## 3. Przebieg polimeryzacji olejów rybich w skali ćwierćtechnicznej

Do polimeryzacji oleju rybiego użyto reaktora o pojemności 20 litrów. Reaktor zrobiony był z żelaza, wewnątrz emaliowany, zaopatrzonego w bełkotkę i mieszadło kotwicowe z napędem elektrycznym (rys. 1).

Równie dobrze do tych celów mógłby nadawać się reaktor żelazny bez wyłożenia emalią.

Zestaw aparatury do polimeryzacji oleju rybiego wskazany jest na rysunku 2.

Powietrze sprężone doprowadzane z kompresora (A) przechodzi przez płuczki ze stężonym kwasem siarkowym i wpuszczane jest do reaktora za pośrednictwem bełkotki miedzianej umieszczonej w dolnej części reaktora.

Reaktor z płaszczem olejowym podgrzewany jest palnikiem gazowym. W dolnej części reaktora zrobio-

Tabela 2  
S p o i w o P III

Własności technologiczne spoiwa przy temperaturze suszenia 180°. Czas suszenia 4,5 godziny

Wagowy stosunek ilości piasku do ilości spoiwa	Przepuszczalność w ml/ml/min. średnia	W y t r z y m a ł o ś ć w kg/cm <sup>2</sup>					Twardość w jedn. AFS; średnia				
		na wilgotno		n a s u c h o							
		ściskanie średnia	ściskanie średnia	ścinięcie średnia	rozerwanie średnia	ugięcie średnia					
100 : 1	280 280 } 282 285	0,035	6,6 7,0 7,4	7,0	2,4 2,5 2,7	2,5	2,8 2,9 3,0	2,9	0,4 0,4 0,4	0,4	55 60 65
100 : 1,5	265 265 } 265 265	0,021	>19,7 >19,7 >19,7	>19,7	>5,1 >5,1 >5,1	>5,1	10,5 10,9 11,2	10,9	1,8 2,3 2,5	2,2	80 85 90
100 : 2	270 270 } 270 270	0,021	>19,7 >19,7 >19,7	>19,7	>5,1 >5,1 >5,1	>5,1	17,2 18,1 19,0	18,1	3,4 3,5 3,7	3,5	90 92 95

Tabela 3  
S p o i w o P III

Własności technologicznego spoiwa przy stosunku wagowym ilości piasku do ilości spoiwa 100 : 1,5  
Czas suszenia 4,5 godzin.

Temperatura suszenia	Przepuszczalność w ml/ml/min. średnia	W y t r z y m a ł o ś ć w kg/cm <sup>2</sup>					Twardość w jedn. AFS; średnia				
		na wilgotno		n a s u c h o							
		ściskanie średnia	ściskanie średnia	ścinięcie średnia	rozerwanie średnia	ugięcie średnia					
180°	265 265 } 265 265	0,02	>19,7 >19,7 >19,7	>19,7	>5,1 >5,1 >5,1	5,1	10,5 10,5 10,5	10,5	1,8 1,9 2,0	1,9	80 85 90
200°	275 270 } 272 270	0,02	>19,7 >19,7 >19,7	>19,7	>5,1 >5,1 >5,1	>5,1	12,9 13,4 13,1	13,1	2,0 2,1 2,1	2,1	85 90 95
220°	280 275 } 278 280	0,02	>19,7 >19,7 >19,7	>19,7	>5,1 >5,1 >5,1	>5,1	11,2 11,4 11,9	11,5	1,8 1,8 1,9	1,8	80 85 90

Tabela 4

Olej	Ilość użytego oleju w kg	Temp. w °C	Czas w godz.	Ilość przepuszczanego powietrza l/godz	Własności produkcji	
					c. wł. w 15°C g/ml	Lepkość w 100°C w °E
Tran II gat. (sygnat. PIII)	10	250—290	7	40—50	0,975	16,98

ne są dwa spusty: jeden główny do usuwania gotowego produktu, drugi -- do pobierania próbek w czasie trwania procesu.

Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono optymalne warunki dla polimeryzacji oleju rybiego w opisanym reaktorze: (tab. 4).

Próbne odlewy, wkonane na podstawie spoiwa PIII okazały się dobre.

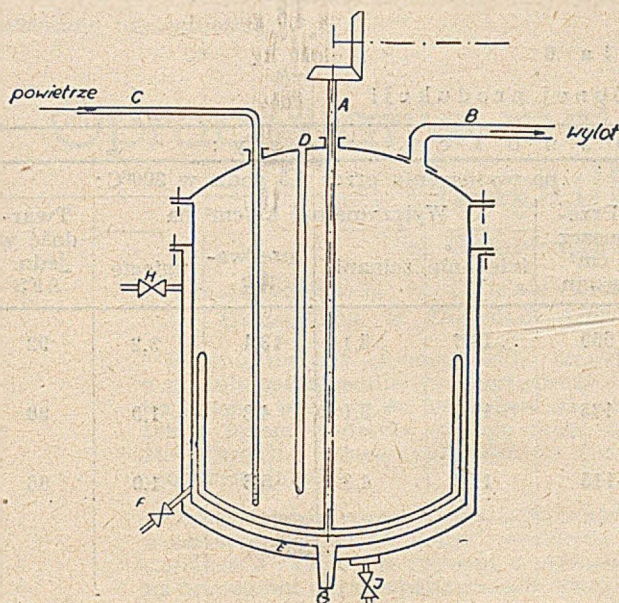
#### 4. Ogólne wskazówki dotyczące prowadzenia procesu polimeryzacji olejów rybich w skali przemysłowej

Aparatura: zależnie od planowanej wysokości produkcji należy zastosować reaktor odpowiedniej pojemności zakładając, że jego napelnienie nie powinno przekraczać 70%. Reaktor może być żelazny i musi być zaopatrzone w szczelną pokrywę, gdyż

w czasie ogrzewania oleju destylują jego lekkie frakcje o bardzo przykrym zapachu. Reaktor należy zaopatrzyć w mieszadło, wlot na doprowadzanie surowca, drugi wlot połączony z bełkotką na doprowadzanie powietrzne i wylot na odprowadzanie powietrza i par. W dolnej części reaktora powinien znajdować się spust główny do opróżniania reaktora i kran do pobierania próbek. Kompresor powinien mieć wydajność 5  $\frac{\text{litrów}}{\text{godz/kg oleju}}$  Na przewodach doprowadzających i odprowadzających powietrze powinny być zainstalowane mierniki przepływu.

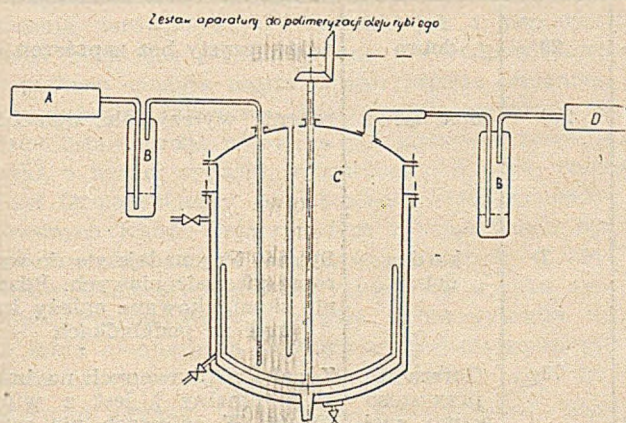
W zależności od warunków fabrycznych należy zastosować ogrzewanie, które pozwala uzyskać temperaturę do 300°C.

Kontrola procesu: Po doprowadzeniu napełnionego reaktora do temperatury 250°C należy co pół godziny pobierać próbki produktu i badać ciężar właściwy za pomocą areometru oraz lepkość w 100°C, najlepiej na aparacie Englera.



rys. 1.

W czasie biegu proces należy również kontrolować szybkość przepływu powietrza i pilnować równomiernego ogrzewania.



rys. 2.

Po skończonym procesie należy jak najszybciej opróżnić reaktor, nie dopuszczając do ostygnięcia produktu.

#### Higiena i bezpieczeństwo pracy

Pomieszczenie przeznaczone do prowadzenia procesu polimeryzacji oleju rybiego powinno posiadać dobrą wentylację.

Pary z reaktora należy wyprowadzać bezpośrednio do przewodów wentylacyjnych.

Olej rybi niespolimeryzowany jest palny, ale posiada wysoką temperaturę zapłonu (ponad 300°C). Po polimeryzacji temperatura zapłonu oleju jeszcze wzrasta tak, że przy prowadzeniu polimeryzacji

w podanych warunkach temperatury nie ma właściwie niebezpieczeństwa zapalenia się oleju.

#### 5. Przebieg polimeryzacji olejów rybich w skali technicznej

Postanowiono wykonać próbną partię wysokości ok. 2 ton spoiw z oleju rybiego.

Aparatura, którą wykorzystano do produkcji spoiw składała się z reaktora o pojemności około 250 litrów ogrzewanego bezpośrednio na palenisku. Metoda przepuszczenia przez reaktor powietrza polega na przeciąganiu powietrza za pomocą próżni.

Trudności, jakie napotymano przy produkcji, związane były z właściwościami użytego surowca. Stosowany olej rybi był olejem odpadkowym tzw. „po wysoleniu” o następującej charakterystyce:

Tabela 5

1. gęsty płyn, niejednorodny o przykrym zapachu, z dużą ilością zawiesiny	
2. barwa — czarna	
3. ciężar właściwy w 15°C	0,926 g/ml
4. liczba kwasowa	22,7
5. liczba jodowa	122,3
6. liczba zmydlania	198,3
7. zawartość zmydlająca się	ok. 92%
8. ciała białkowe	ok. 3 %
9. woda	ok. 5 %

Zwiększona zawartość białka i wody oraz frakcji lotnych, jak również obecność zawiesin, powodowały przy produkcji spoiw nadmierne burzenie się masy reakcyjnej, dłuższy czas trwania polimeryzacji i niższą wydajność, która przeciętnie (przy przeliczeniu na surowiec wyjściowy) wynosiła 86% (w skali laboratoryjnej 98%).

Ze względu na silne burzenie się masy reakcyjnej, jednorazowe załadowanie reaktora nie mogło przewyższać 70 kg. Czas trwania polimeryzacji wynosił przeciętnie 3½ godziny przy temperaturze 280—290°C.

Dla każdej z otrzymanych partii produktu oznaczano ciężar właściwy i lepkość, przy czym stwierdzono odchylenia w obu tych cechach spoiw w porównaniu z wykonanymi przed tym próbkami wzorcowymi.

Charakterystyczny jednak jest fakt, że nie stwierdzono żadnych różnic w wielkości liczb jodowych dla próbek wzorcowych wykonanych w Instytucie i prób produkcyjnych, co świadczy o tym, że w obu przypadkach osiągnięto jednolity stopień polimeryzacji, i to jest przypuszczalnie czynnikiem decydującym dla jakości spoiwa. Różnice w lepkości i gęstości spoiw mogły powstać na skutek użycia różnych surowców, np. niższa lepkość mogła być powodowana obecnością wody i zanieczyszczeń w oleju odpadkowym.

#### Charakterystyka przeciętnej partii spoiwa z produkcji

1. maż lekko płynna o czarnej barwie, bez specjalnego zapachu, zawierająca pewną ilość zawiesin.	
2. ciężar właściwy w 15°C	0,970 g/ml
3. lepkość w 100°C	9,35°E
4. liczba jodowa	64,00

Przypuszczenie dotyczące miarodajnej oceny jakości spoiw na podstawie wielkości ich liczby jodowej znalazło pełne potwierdzenie w przeprowadzonych później badaniach technologicznych nad użytecznością spoiw typu P<sub>III</sub> pochodzących z próbnej produkcji (tab. 7).

Po porównaniu danych tej tabeli z tabelą 2 można stwierdzić, że własności spoiw P<sub>III</sub>, otrzymanych laboratoryjnie i technicznie, są bardzo zbliżone, mimo że spoiwa znacznie różnią się między sobą lepkością (tab. 6). Decydującym więc wskaźnikiem okazała

Tabela 6  
Spoiwo P<sub>III</sub> z próbnej produkcji

Skład masy			Własności masy:							
Ilość części wagowych			na wilgotno		po wysuszeniu przez 4,5 godz. w 200°C:					
P i a s k u	woda	spoiwo	Prze- puszczal. cm <sup>3</sup> /min	Wytrzy- małość na ścisk. w kg/cm <sup>2</sup>	Prze- puszcz. cm <sup>3</sup> g/min	Wytrzymałość kg/cm <sup>2</sup> na				Twar- dość w jedn. AFS
						ściekanie	ściananie	rozerwa- nie	ugięcie	
Wiślak (l. ziarn. 48) 100	—	P III 1,5	390	0,04	550	>19,7	>5,1	13,1	3,2	92
Biała Góra (l. ziarn. 100 66)	1,5	P III 1,5	110	0,03	125	>19,7	>5,1	4,8	1,0	88
Biała Góra (l. ziarn. 80 66)	1,6	P III 1,5	95	0,07	115	16,3	4,3	5,3	1,0	86
Olsztyn (l. ziarn. 65) 20										

Tabela 7

Nazwa Zakład prowadzącego badania	Ilość wykonanych rdzeni	Ilość rdzeni dobrych po wysuszeniu	Uwagi o masie i rdzeniu w stanie wilgotnym	Ilość dobrych odlewów	Wybijalność rdzeni po odlaniu	Uwagi o rdzeniu i odlewie
1. Główny Instytut Odlewnictwa	30	29	masa w stanie wilgotnym słaba	29	dobra	odlew czysty bez zaproszeń
2. Odlewnia Żelaza „Niekłań”	310 (rdzeń grzejnika typ A.V. 1)	279	masa dobra, na powietrzu nie wysycha, wytrzymała na wilgotno	269	dość łatwa	rdzenie wytrzymałe, ognioodporne.
3. Zakłady Starachowickie	7	7	masa plastyczna	7	bardzo dobra	Spoiwo P <sub>III</sub> nadaje się do wyrobu mas rdzeniowych. Rdzenie skomplikowane należy suszyć na podkładkach
4. Zakłady Mechaniczne im. Jana Strzelczyka	92	89	masa plastyczna na powietrzu nie wysycha. Rdzenie posiadają dostateczną wytrzymałość na wilgotno	79	Gorsza jak przy stosowaniu spoiwa Ista KT. Wybija się w postaci grudek	Z zakwalifikowanych na braki minimalny % jest z winy rdzeni. W odlewach nie zauważono istotnych zmian
5. Huta „Małapanew”	60	60	masa plastyczna nie wysycha na powietrzu	nie było wad odlewów z powodu rdzenia.	wybijają się bardzo łatwo, jak suchy piasek	Przy wykonaniu rdzeni masa nie przylepia się do skrzynek ani do rąk, nie wydziela przykrych zapachów, nie nadziera skóry.
6. Zakłady Przemysłu Metalowego im. Stalira	—	—	—	—	—	Z powodu znacznej płynności można wyrabiać rdzenie płaskie. Rdzenie o kształtach skomplikowanych, oraz wysokie wyrabiane być nie mogą. Po odlaniu odlewy wykazują powierzchnię gładką. Przykry zapach, wydzielający się z masy w czasie formowania rdzeni i po odlaniu powoduje, że robotnicy niechętnie używają masę opartą na tym spoiwie

się liczba jodowa, która w obu przypadkach jest prawie jednakowa.

Próbna partia spoiw rozesłana została do 6 odlewni, w celu przeprowadzenia technicznych prób nad ich praktyczną użytecznością.

Wyniki przeprowadzonych badań przedstawione są w wyżej podanym zestawieniu: (Tabela 7).

Jak widać z przytoczonych danych próby na odlewniach przyniosły w większości przypadków wyniki pozytywne, które pozwalają zakwalifikować spoiwo P<sub>III</sub>, jako nadające się do stosowania w przemyśle odlewniczym.

## Opracowanie metody badania szkła ampułkowego

W. Gołębiowska i H. Pawłowska

Praca wykonana w Oddziale Technologii Szkła Instytutu Chemicznego  
Uzupełniona w Zakładach Szkła Instytutu Technologii Krzemianów.

Podano metodę badania szkła ampułkowego za pomocą próby autoklawowej z ampułkami napełnionymi roztworem czerwieni metylowej o różnym stopniu zakwaszenia, w zależności od pojemności ampułek. Metodę tę opracowano jako wniosków z przeprowadzenia szeregu prób równoległych wg metod dotychczas ogólnie stosowanych. Opracowana metoda pozwala na zróżniczkowanie materiału pod względem jakości.

Описан метод исследования пригодности стеклянных ампул при помощи próby в автоклаве. Ампулы были наполнены метиленовым красным раствором, подкисленным в различной степени, в зависимости от ёмкости ампул. Метод разработан на основании ряда параллельных опытов, применяемых доныне методов исследования и позволяет качественную оценку продукта.

A method of vial glass examination by means of autoclave test with vials filled with methylene red solution of different degree of acidity depending on vials volume has been presented. This method has been worked out as a result of some parallel experiments carried out according to generally applied methods. The new method permits to differentiate the material as to its quality.

Zagadnienie właściwego opakowania iniekcji interesuje zarówno świat lekarski, jak i przemysł. Płyny iniekcyjne przechowywane w nieodpowiednich ampułkach ulegają często daleko idącym zmianom, powodującym szkodliwe działanie na organizm. W ciągu ostatnich lat notowano po iniekcjach poważne szkoki, a nawet wypadki śmiertelne, co zmusiło przemysł farmaceutyczny do wycofania wielu zaampulkowanych leków. Przyczyn tych zjawisk mogło być dużo; między innymi doszukiwano się ich w nieodpowiednim gatunku szkła użytego do wyrobu ampułek. Przypisywano je również wylugowywaniu się ze szkła alkalicznych składników, zmieniających pH płynu iniekcyjnego, a nawet „łuszczeniu się” powierzchni ampułki. Opracowanie metody badania szkła ampułkowego, która mogłaby decydować o jego przydatności, było więc niesłychanie ważne i pilne, zwłaszcza, że jakość szkła krajowego ulega dużym wahaniom. Dotychczas stosowane metody badania były na ogół zbyt łagodne, niedostosowane do obecnych potrzeb przemysłu farmaceutycznego wprowadzającego szereg nowych preparatów; większość metod ujmowała przy tym zjawisko tylko jakościowo, a ponadto warunki badania nie zawsze były ściśle sprecyzowane.

Opracowanie metody badania odporności chemicznej ampułek, która by uwzględniała obecne wymagania przemysłu farmaceutycznego, pozwoliła na sklasyfikowanie szkła i zapobiegła zmianom składu płynów iniekcyjnych, nie było rzeczą prostą z wielu względów. Sam przemysł farmaceutyczny nie mógł dostarczyć danych odnośnie zachowania się preparatów w ampułkach różnego pochodzenia i gatunku w czasie dłuższego magazynowania, gdyż nie pro-

wadzono dotychczas systematycznych obserwacji, a szkło krajowe nie jest cechowane. Poza tym sama huta często wypuszcza rurki o dużych wahaniami w składzie chemicznym i we własnościach.

Oddział Technologii Szkła zmuszony został do szybkiego opracowania takiej metody z chwilą, gdy przemysł farmaceutyczny zwrócił się o przeprowadzenie badania i ocenę nadesłanych ampułek. Warunki Techniczne opracowane przez Przemysł Farmaceutyczny a zwłaszcza metoda podana w Farmakopei Polskiej II z 1937 r., nie precyzowały ściśle warunków badania i nasuwały poważne zastrzeżenia.

Wobec konieczności szybkiego rozwiązania zagadnienia postanowiono ograniczyć się do ujęcia zjawisk, zachodzących w ampułkach pod względem ilości wylugowanych alkali (cechującej przede wszystkim jakość szkła). Przedsięwzięte badania poszły przy tym w kierunku opracowania metody, która nadawałaby się jako metoda kontrolna produkcji, umożliwiałaby klasyfikację szkła oraz uwzględniałaby warunki pracy ampułek.

### Część doświadczalna

#### a. Materiał

Badano ampułki o różnej pojemności (1–10 ml.): krajowe, kanadyjskie, niemieckie i czeskie. Jedynie niewielka część ampułek była cechowana, tj. zaopatrzona w barwne paski.

#### b. Metoda pracy

Zastosowano równoległe dwie metody badania ampułek uznane za najodpowiedniejsze oraz, jako

T a b e l a I

1	2	3	4	5	M e t o d y b a d a n i a																					
					s z k ł a r o z d r o b n i o n e g o						p o w i e r z c h n i o w e															
					Standart. niemiecka		Brytyjska dla ampulek		Warunki techn. dla amp.	Stand. brytyjsk. dla ampul.		I modyf. Oddz. Techn. Szkła dla ampulek		II modyf. O. T. S. dla ampulek		Odd. Techn. Szkła dla ampulek										
					6		7		8	9		10		11		12										
					pozostałość w mg			barwa po próbie <sup>1)</sup>			barwa po próbie <sup>1)</sup>	ilość ampul.	barwa po próbie <sup>1)</sup>	ilość ampul.	barwa po próbie <sup>1)</sup>	ilość ampul.	barwa po próbie <sup>1)</sup>	ilość ampul.	pH przed próbą <sup>2)</sup>	pH po próbie <sup>2)</sup>	ilość ampul.	pH przed próbą <sup>2)</sup>	pH po próbie <sup>2)</sup>			
					1	2	3	1	2	3	1															
1	od XI. 1950 do III. 1951	Krajowe	I partia	Z. Zakł. Przem. Farmac.	10	11,9	10,1	cebulowa	łososiow.	żółta		6	buraczk.	6	różowa	2	różowa									
2		"		Z. Zakł. Przem. Farmac.	1	—	—	"	—	—		—	—	—	—	—	—	—								
3		kanadyjskie				10	6,0	6,4	różowa	łososiow.	cebulowa		6	buraczk.	6	różowa	2	różowa								
4		węgierskie				1	—	—	cebulowa	różowa			—	—	—	—	—	—	—							
5		niemieckie N.R.D.				28 VIII. 1950	5	7,7	7,6	różowa	łososiow.		6	buraczk.	6	różowa	2	cebulowa								
6		Jena					10	6,7	6,5	buraczk.	różowa		6	"	6	"	2	łososiowa								
7		Jena					1	8,1	—	żółta	—		—	—	—	—	—	—								
8	wynik bad.	krajowe st. prod. czeskie	II partia	Z. Zakł. Przem. Farmac.	1	9,2	—	żółta	—		6	buraczk.	—	—	—	—										
9	III.51	"				10	5,3	4,5	buraczk.	różowa		6	"	6	buraczk.	2	buraczk.									
10	"	"				5	8,9	9,0	cebulowa	cebulowa		6	"	6	łososiow.	2	łososiow.									
11	"	"				1	8,6	9,2	żół.-ziel.	żółta		—	—	—	"	2	żółta									
12	17.III	" (oranż)				1	6,2	—	łososiow.	—		—	—	—	"	—	—									
13	1951	"				10	6,6	6,8	buraczk.	buraczk.		6	buraczk.	6	różowa	2	różowa									
14	VI,5I	krajowe			M.P.L. 12,III.51	1			żółto-zielona			żół.-ziel.	6	różowa	6	żół.-ziel.	—	—								
15		"		Z.Z.P. Farm.	1								6	różowa	—	—										
16		Jena			21.XI.50	10								6	różowa	—	—									
17		"				5			6,8																	
18		"			Z.Z.P. Farm.	2			6,8																	
19		"			26.IV.51	1	8,1																			
20			węgierskie			5	7,6																			
21		krajowe			10		10,1																			
22		"			2																					
23		" (niskie)			1																					
24		" (wysok)			1																					
25		kanadyjskie			10	6,2																				
26		"			5																					
27		Jena			1																					
28		czeskie			10	5,0																				
29	IV.52	jenajskie p. czarny			5																					
30		węgierskie			5																					
31		jenajskie p. żółty				5																				
32		"				1																				
33		krajowe				1																				



pewnego rodzaju sprawdzian, metodę standartową badania rozdrobnionego szkła. Przedyskutowano otrzymane wyniki oraz same metody i podjęto próby modyfikacji jednej z metod w celu dostosowania do obecnych potrzeb.

Z wielu metod podanych w literaturze (1) wybrano dwie, a mianowicie jedną dotyczącą badania ampulek rozdrobnionych i jedną — całych:

1. Metodę brytyjską dla rozdrobnionych ampulek podaną w Farmakopei Brytyjskiej 1932 r. (2) Stosuje ona do badania 5 g rozdrobnionych ampulek o ziarnie przechodzącym przez sito o prześwicie 0,599 mm i zatrzymywanym na sicie o prześwicie 0,422 mm. (stosowano nieco drobniejsze 0,49—0,3 mm w związku z posiadanymi sitami w/g norm DIN). Szkło, wymyte od pyłu szklanego za pomocą 95% alkoholu i wysuszone w 100°C, umieszcza się w kolbie z chłodnicą zwrotną z odpornego szkła, zalewa 100 ml zakwaszonego roztworu czerwieni metylowej i ogrzewa na wrzącej kąpielii wodnej w ciągu 1/2 godz. Kwaśny roztwór czerwieni metylowej otrzymuje się przez zmieszanie 100 ml wody destylowanej z 0,4 ml 0,1 n HCl i z 0,4 ml mocnej czerwieni metylowej (0,04 g czerwieni metylowej w 50 ml 95% alkoholu i 1,5 ml 0,05 n NaOH, rozcieńczone wodą do 100 ml). Szkło wytrzymuje próbę, jeżeli pierwotna buraczkowa barwa roztworu nie przejdzie w barwę żółto-zieloną.
2. Standartową metodę brytyjską dla całych ampulek analogiczną do metody radzieckiej (3) [(zastosowano metodę brytyjską z uwagi na posiadaną normę (4)]. 6 ampulek napełnionych zakwaszonym roztworem czerwieni metylowej — 8,3 ml 0,02 n HCl i 20 ml mocnej czerwieni metylowej (0,04 g czerwieni metylowej w 75 ml 95% alkoholu i 1,5 ml 0,05 n NaOH, rozcieńczone wodą do 100 ml) uzupełnione wodą do 1000 ml ogrzewa się 1/2 godziny pod ciśnieniem 2,21 atm. (temperatura 123°C) i następnie chłodzi. Ampułki wytrzymują próbę o ile w żadnej z ampulek buraczkowa barwa roztworu nie zmieni się na żółto-zieloną.

Poza tym, jak to wspomniano wyżej, stosowano standartową metodę niemiecką, (Deutsche Glastechnische Gesellschaft) dla szkła rozdrobnionego (5) — 10 g szkła o ziarnie 0,49—0,3 mm, czas ogrzewania 5 godzin, temperatura kąpielii 109°C, roztwór — woda destylowana.

Metoda podana w Warunkach Technicznych opracowanych przez Przemysł Farmaceutyczny jest analogiczna do metody brytyjskiej (2) a jedynie tylko mniej dokładnie precyzuje warunki próby (nie usuwa pyłu szklanego).

#### c. Wyniki badania w/g wyżej podanych metod oraz wnioski

Wyniki badania zestawiono w tabeli I — poz. 6, 7, 9, 10. Przeprowadzone próby wykazały, że oceny ampulek, dokonane na podstawie wyników badań metodami dla szkła rozdrobnionego, na ogół pokrywają się i pozwalają na pewne sklasyfikowanie jakości szkła. Przy tym szkło, które się mniej wyługowuje (daje niższą pozostałość), przeważnie lepiej wytrzymuje charakterystyczne próby dla ampulek, oparte na określeniu tylko części wylugowanych

składników szkła, a mianowicie składników alkalicznych.

Metoda brytyjska dla całych ampulek okazała się za łagodna; kwestionuje ona jedynie ampułki ze szkła o wyjątkowo niskiej jakości; nie uchwycono przy tym zmiany barwy roztworu dla badanych ampulek. Nawet ampułki krajowe (tab. I, Nr kol. 14) zakwestionowane przez próbę brytyjską dla rozdrobnionych ampulek oraz próbę wg Warunków Technicznych, wytrzymały tę próbę; nastąpiła jedynie zmiana barwy z buraczkowej na różową.

Z uwagi na to, że należało opracować metodę stosunkowo prostą, którą mógłby stosować nie tylko odbiorca — przemysł farmaceutyczny, ale i producent — laboratorium ruchowe przy hucie, starania poszły w kierunku zmodyfikowania metody dla całych ampulek, jako mniej kłopotliwej i uwzględniającej poza tym warunki pracy ampulki.

Metody badania szkła rozdrobnionego są bardzo uciążliwe i określają zachowanie się świeżej nie pasywowanej powierzchni, gdy tymczasem w praktyce lek styka się z powierzchnią pasywowaną.

Przy modyfikacji metody wzięto pod uwagę konieczność: 1) zaostrożenia próby z uwagi na zwiększone obecnie wymagania przemysłu farmaceutycznego pod względem jakości szkła ampulkowego, 2) wyeliminowania wpływu wielkości ampulki (metoda radziecka i brytyjska są ostrzejsze dla ampulek o małych pojemnościach niż o dużych), 3) możliwie dokładnego sprecyzowania warunków próby i uniezależnienia badania od jakości użytych odczynników i wody bez zastosowania drogiego precyzyjnego aparatu — potencjometru.

Eliminowanie wpływu wielkości ampulek było ważne, gdyż pozwala na ocenę jakości partii za pomocą badania ampulek o jednej dowolnej pojemności, a nie wyłącznie najmniejszych — 1 mililitrowych. Uniezależnienie badań od jakości użytej wody destylowanej i odczynników bez pomiarów potencjometrycznych jest dużym uproszczeniem. Sposób przygotowania roztworu wyjściowego został zaczerpnięty z pracy W. Wiśniewskiego i S. Jabłońskiego (7).

W I-ej modyfikacji metody brytyjskiej (4) zastosowano roztwór znacznie mniej zakwaszony, używany w próbie dla rozdrobnionych ampulek. Wyniki badania tą metodą zestawione w tab. I-poz. 10 wykazały, że jest to próba za ostra, bowiem ampułki, które w/g innych metod posiadają dostateczną jakość, tej próby nie wytrzymały.

W II-ej modyfikacji metody brytyjskiej, b. zbliżonej do właściwej metody Oddziału Technologii Szkła, pozostawiono tylko dla ampulek o poj. 10 ml. takie same zakwaszenie roztworu z modyfikacji I. Natomiast dla ampulek mniejszych dano większe ilości kwasu, zależnie od stosunku zwilżanej powierzchni do objętości ampulki, a mianowicie:

Pojemność ampulki	Ilość ml.		pH roztworu
	0,01 n HCl w 100 ml wody		
10	0,4		4,65
5	0,5		4,47
2	0,6		4,41
1	0,8		4,28

Rezultaty prób, wg tej metody, podano w tabl. I poz. 11.

Ostatecznie w wyniku przeprowadzonych badań opracowano metodę, która oddaje już usługi w laboratorium przy ocenie i klasyfikacji szkła ampułkowego. Metoda ta jednak musi jeszcze zostać potwierdzona przez odpowiednie zachowanie się ampułek w praktyce.

d. Opis metody Oddz. Technologii Szkła, wyniki i wnioski

10 ampułek przemitych destylowaną wodą po dwukrotnym przepłukaniu kwaśnym roztworem czerwieni metylowej napełnia się tym roztworem do linii załamania pionowych ścianek ampułki. Następnie zatapia się ampułki przy pomocy palnika dmuchawkowego, umieszcza w drucianym koszyczku i wstawia do autoklawu.

Właściwą próbę przeprowadza się w ciągu  $\frac{1}{2}$  godz., poddając ampułki sterylizacji w parze pod ciśnieniem 2,21 atm. (123°C). Próbę należy prowadzić tak, aby czas podgrzewania do otrzymania właściwego ciśnienia wyniósł ok. 20 minut, a chłodzenia — 10 min. (tzn. całkowity czas próby, włączając 30 min. ogrzewania pod ciśnieniem 2,21 atm., nie powinien przekroczyć 60 min). Po wyjęciu z autoklawu zawartość ampułki wstrząsa się (dla przepłukania szyjki ampułki) i wstawia do naczynia z zimną wodą. Po ochłodzeniu ampułki podlegają obserwacji w celu sklasyfikowania jakości. Barwę roztworu porównywuje się z wzorcami — ampułkami o tej samej pojemności, napełnionymi roztworami buforowymi o odpowiednich wartościach pH, zawierającymi wskaźnik w ilości użytej przy sterylizacji; można również zawartość ampułek o jednakowej pojemności wylewać do zlewki kwarcowej popłukanej roztworem i oznaczyć pH potencjometrycznie. W przypadku obserwacji ampułek ze szkła ciemnego zawartość ampułek wylewa się również do zlewki kwarcowych. Ampułki wytrzymują próbę, o ile barwa we wszystkich ampułkach nie zmieni się na żółtawo-zieloną, próbę powtarza się, biorąc 10 nowych ampułek, przy czym partię przyjmuje się, o ile wszystkie ampułki wytrzymały próbę

Próbę należy przeprowadzić nie wcześniej niż na jakiejś dwa tygodnie przed użyciem. O ile ampułki dłuższy czas magazynowane względnie zawierając jakiś osad nie wytrzymują próby, wówczas przed normalnym przepłukaniem należy je przemyć 5%-ym roztworem wodnym kwasu octowego lodowatego, następnie wodą wodociągową i trzykrotnie wodą destylowaną. Jeżeli ampułki wytrzymają próbę, całą partię przed użyciem należy przemyć w wyżej podany sposób.

Przygotowanie wyjściowego roztworu kwaśnej czerwieni metylowej

Do badania napełnia się ampułki kwaśnym roztworem czerwieni metylowej, otrzymanym w następujący sposób: W przeddzień próby do kolby o pojemności 1000 ml wlewa się 20 ml roztworu mocnej czerwieni metylowej i uzupełnia do kreski. W dniu próby roztwór wylewa się do zlewki z odpornego szkła i zobojętnia do pH=6,2 za pomocą alkalizowa-

nia 0,01 n NaOH; pH roztworu osiąga wartość 6,2 wówczas, gdy po dopuszczeniu jednej kropli 0,01 n NaOH i zamieszaniu żółta barwa utrzymuje się w całym roztworze ok. sekundy. Roztwór w zależności od pojemności ampułki (stosunku zwilżonej powierzchni ampułki do jej objętości) odpowiednio zakwasza się:

Pojemność ampułki	Ilość ml 0,02 n HCl w 100 ml zobojętnionego roztworu	pH roztworu
10	0,45	ok. 5,5
5	0,55	„ 4,9
2	0,7	„ 4,6
1	0,85	„ 4,4

Mocny roztwór czerwieni otrzymuje się przez rozpuszczenie 0,04 g czerwieni metylowej w 75 ml 95%-go alkoholu, dodanie 1,5 ml 0,05 n NaOH i rozcieńczenie wodą do 100 ml. Przygotowuje się go na 3—4 dni przed próbą.

Wyniki badania ampułek wg opisanej metody zostały zestawione w Tab. I poz. 12.

Metoda ta różniczkuje materiał i klasyfikuje szkło w analogiczny sposób jak metody dla szkła rozdrobnionego. Uwzględniając różne zakwaszenie roztworów dla ampułek o różnej pojemności, klasyfikuje ona partię na podstawie badania ampułek o jednej dowolnej pojemności.

Zaletą metody jest to, że bada ona zachowanie się ampułek w warunkach zbliżonych do warunków pracy ampułek.

Pracy nad udoskonaleniem metod badania ampułek nie uważamy za zakończoną.

Czujemy się w obowiązku podziękować na tym miejscu mgr. J. Rothowi i inż. B. Modrzejewskiemu za pomoc przy przeprowadzeniu pomiarów pH na drodze potencjometrycznej i kolorymetrycznej.

Literatura

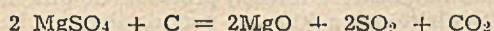
1. H. Thiene. „Glas“ II. 510 (1932).
2. „ „ „ „ 532 (1932).
3. Farmakopea Radziecka 8 463 (1956).
4. British Standards Institution Nr 795 — 1938. British Standard Specification for Ampoules.
5. H. Thiene. „Glas“ 2, 569 (1932).
6. Warunki techniczne badania ampułek, opracowane przez Przemysł Farmaceutyczny.
7. W. Wiśniewski i S. Jębczyński. Norma i badanie szkła ampułkowego Acta Poloniae pharmaceuticae 8 247 (1951).
8. Ch. Vaille et J. Volckringer. Le Problème du verre dans l'emploi des médicaments injectables, La Presse Médicale 6 90 (1950).
9. Farmakopea Polska 2, 48 (1937).
10. O. Knapp. „Badania ampułek“. Farmacja Współczesna 2, 139 (1938).

# ZE ŚWIATA

## OTRZYMYWANIE KWASU SIARKOWEGO Z SIARCZANU MAGNEZU

Dr R. Schätzel, *Chem. Techn.* 4 114 (1952)

Zagadnieniem rozkładu siarczanu magnezu w wyższych temperaturach zajmowano się od dawna, a nawet w 1915/16 r. probowano w Niemczech przeprowadzić ten proces na wielką skalę w piecach obrotowych. Ze względu jednak na trudności wywoływane w procesie komorowym przez kwas solny powstający z chloru zawartego w kizerycie oraz na komplikowanie procesu przez pył tlenku magnezu wytworzony w piecu obrotowym, a także wobec braku zastosowania na magnezję paloną, proces wkrótce zarzucono. Najnowsze badania laboratoryjne (A. Beerwald - Rüdgersdorf) wykazały, że praktycznie reakcja rozkładu siarczanu magnezu przebiega w sposób następujący:



Wobec dostatecznej bazy surowcowej w postaci kizerytu — odpadkowego produktu przemysłu potasowego — oraz zapotrzebowania na magnezję paloną dla przemysłu budowlanego, Państwowa Komisja Planowania NRD poleciła opracować pod względem technicznym proces rozkładu siarczanu magnezu na kwas siarkowy i tlenek magnezu.

Przewyciężenie przesądu technologicznego, że rozkład ten przeprowadzić na skalę techniczną można tylko w piecu obrotowym, stało się podstawą powodzenia prac badawczych.

Dzięki licznym próbom przekonano się, że stosowane w przemyśle kwasu siarkowego do spalania pirytu mechaniczne piece półkowe nadają się doskonale do zrealizowania na skalę techniczną wyżej omawianego procesu laboratoryjnego.

Przy próbach przeprowadzania redukcji siarczanu magnezu w półkowych piecach pirytowych wychodzono z założenia, że istniejące w nich warunki (możność doprowadzania znacznego nadmiaru powietrza, możliwość przemieszania i przesuwania materiału) pozwolą na osiągnięcie temperatury dostatecznej dla omawianej reakcji. Z drugiej strony należało przypuszczać, że w piecach tych powstanie znacznie mniej pyłu, który tak utrudniał proces w piecach obrotowych. Próby potwierdziły słuszność przypuszczeń. Doświadczenia laboratoryjne przeprowadzono w Rüdgersdorf, a wyniki ich potwierdzono na skalę techniczną w Oranienburg w okresie od sierpnia 1951.

Do pierwszych prób stosowano węgiel kamienny i kizeryt, co doprowadziło do następujących wniosków.

Przeprowadzenie procesu w mechanicznym piecu pirytowym jest możliwe. Stosowanie węgla kamiennego nie jest korzystne ze względu na dużą zawartość części lotnych, które oddestylowują częściowo bez rozkładu. Maksymalne stężenia osiągnięte w tych próbach były  $\text{SO}_2$  — 4%,  $\text{SO}_3 + \text{SO}_2$  — 4,8%. Stosowanie kizerytu jako surowca nie jest korzystne (ani ze względu na stężenie otrzymanych gazów, ani — na jakość magnezji) wobec dużej zawartości chloru, wody krystalizacyjnej (14%) i  $\text{CaO}$  (3—4%) w tym surowcu.

W wyniku pierwszych prób zaczęto stosować kalcynowany siarczan magnezu i półkoks lub wielkopiecowy miał koksowy. Było do przewidzenia, że w ten sposób zdoła się osiągnąć pożądaną temperaturę oraz, że stosowanie koksu zapobiegnie zanieczyszczeniu elektrofiltrów przez składniki lotne. Przez zastąpienie kizerytu kalcynowanym siarczanem wapnia o małej zawartości chloru (do 0,2%) uniknie się niepożądanego kwasu solnego, a minimalna zawartość  $\text{CaO}$  (poniżej 0,3%) nie wpłynie ujemnie na jakość otrzymywanej magnezji.

Z dalszych badań wywnioskowano, że półkoks daje lepsze rezultaty niż miał wielkopiecowy, zwłaszcza, że posiada daleko niższą temperaturę zapłonu. Pozwala to na pracę pieców w procesie ciągłym w temperaturach, które nie narażają na szwank ruchomych elementów pieca. Następne próby prowadziły do zwiększenia intensywności procesu.

W podanych warunkach osiągnięto gazy o stężeniu ponad 6%  $\text{SO}_2$  i ponad 2%  $\text{SO}_3$ . Próby techniczne nad dalszym przerobem otrzymanej magnezji są w toku.

Istotny sukces omawianych prób stanowi możliwość technicznego urzeczywistnienia znanego od lat procesu redukcji siarczanu magnezu przy pomocy substancji zawierających węgiel w istniejących fabrykach kwasu siarkowego w piecach mechanicznych do wypalania pirytu. Pozwala to na łatwe przestawienie istniejących zakładów produkcyjnych na krajowy surowiec.

## OSIĄGNIĘCIA SYNTETY ORGANICZNEJ NA PODSTAWIE ACETYLENU.

Wg artykułu I. N. Nazarowa

*Uspiechi Chimii* 20, 304, (1951).

Próc węgla, nafty, naturalnych i przemysłowych gazów, drewna, torfu i łupków należy również acetylen do najważniejszych i najbardziej dostępnych produktów wyjściowych przemysłu organicznego. Takie znaczenie acetylenu datuje się od odkrycia w końcu ubiegłego stulecia t.zw. procesu karbidowego — otrzymywania karbidu wapnia z węgla i wapna. Acetylen jest, jak wiadomo, związkiem silnie endotermicznym, na powstanie jego zużywa się prawie 55 kcal. Powoduje to wyjątkową reaktywność tego związku, która dosłownie pozwala lepić z niego jak z materiału plastycznego różnorodnie związki organiczne.

Tak niezwykle właściwości acetyleny interesują już z górą 100 lat chemików, a zainteresowania te wzmożyły się bardzo w ciągu ostatnich lat 30. Wystarczy w tym miejscu wymienić takich badaczy, jak Berthelot i Dupont — we Francji, Reppe — Niemcy, Heilbronn — Anglia.

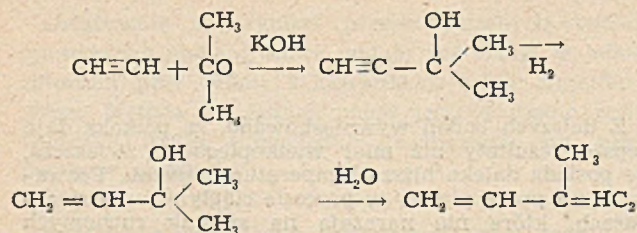
Z rosyjskich badaczy duże zasługi w dziedzinie chemii acetyleny mają M. G. Kuczerow i A. F. Faworski, szczególnie ten ostatni, który był pionierem chemii acetyleny i poświęcił jej prawie 60 lat swej pracy naukowej.

Jedną z najważniejszych reakcji acetyleny jest jego hydratacja, powstawanie aldehydu octowego i następnie kwasu octowego. Reakcja ta, odkryta przez Kuczerowa w r. 1881, wykorzystana została w przemyśle dopiero po pierwszej wojnie światowej jako metoda, która prawie wyrugowała inne metody otrzymywania kwasu octowego.

Reakcja przyłączania do acetyleny kwasów organicznych stała się podstawą przemysłowych metod otrzymywania złożonych estrów winylowych, które z łatwością ulegają polimeryzacji. Przez przyłączenie do acetyleny kwasu octowego otrzymujemy octan winylowy, z którego drogą polimeryzacji — syntetyczne materiały plastyczne bardzo wysokiej jakości.

Przez zmydlenie tych polimerów otrzymujemy alkohol poliwinylowy, z którego z kolei przez działanie aldehydami otrzymamy acetale poliwinylowe — również wysoko gatunkowe materiały plastyczne.

Przez kondensację acetyleny z acetonem w obecności sproszkowanego ługu potasowego otrzymujemy najprościej trzecziorzędowy alkohol acetylenowy (dwumetylo-etynylo-karbinol), który przez uwodornienie daje dwumetylo-winylo-karbinol, a następnie przez dehydratację izopren.



Metoda ta zaproponowana przez Faworskiego jest w tej chwili najprostszą metodą otrzymywania izoprenu, z którego, jak wiadomo, powstaje kauczuk naturalny i który jest podstawą różnych procesów biochemicznych zachodzących w przyrodzie.

Podczas drugiej wojny światowej otrzymywane były na dużą skalę estry winylowe na podstawie reakcji (odkrytej przez Faworskiego jeszcze w ubiegłym stuleciu) przyłączenia do acetyleny alkoholi pod działaniem ługu potasowego.

Katalityczna polimeryzacja acetyleny pod działaniem chlorku miedziowego i chlorku amonu odkryta przez Newlanda prowadzi do otrzymywania acetyleny winylowego. Przez przyłączenie chlorowodoru do acetyleny winylowego i polimeryzację powstałego chloroprenu otrzymamy syntetyczny kauczuk chloroprenowy.

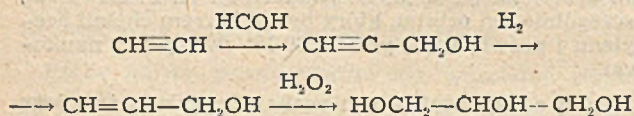
W okresie drugiej wojny światowej otrzymali Reppe i współpracownicy w Niemczech (przy zastosowaniu katalizatora Newlanda) przez przyłączenie cyjanowodoru do acetyleny nityryl kwasu akrylowego — ważny produkt techniczny przy fabrykacji wysoko gatunkowego kauczuku — bony N.

Przez zmydlenie tegoż nityrylu otrzymamy estry kwasu akrylowego stosowane przy fabrykacji nietłukącego się szkła.

Najbardziej ciekawą reakcją acetyleny jest opracowana również przez Reppe kondensacja acetyleny z formaldehydem w obecności acetylenków miedzi i innych metali ciężkich.

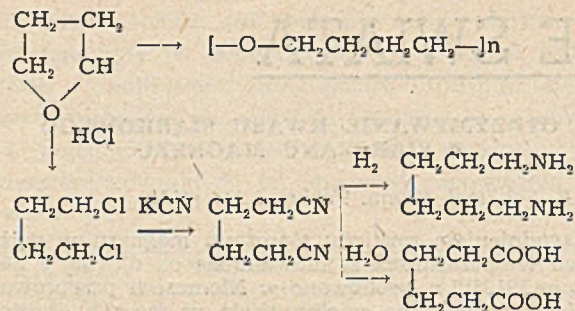
Przez kondensację acetyleny z jedną cząsteczką formaldehydu powstaje alkohol propargilowy. Przez częściowe uwodornienie alkoholu propargilowego otrzymujemy alkohol allilowy, z którego działaniem  $\text{H}_2\text{O}_2$  powstaje gliceryna.

W ten sposób opracowana została na podstawie acetyleny jeszcze jedna metoda techniczna otrzymywania gliceryny jako dopełnienie znanej metody poprzez propylen i chlorek alililu.



Przy kondensacji acetyleny z dwiema cząsteczkami formaldehydu otrzymujemy butyndiol — jeden z najważniejszych produktów chemii acetyleny w Niemczech podczas drugiej wojny światowej.

Na bazie butyndiolu powstał cały szereg związków w skali przemysłowej. Przez jego uwodornienie otrzymujemy więc 1—4butandiol, z którego przez dehydratację niewielką ilością kwasu fosforowego powstaje czterohydrofuran, który podczas drugiej wojny światowej był w Niemczech podstawowym półproduktem przy fabrykacji syntetycznego kauczuku. Przy kilkufazowej dehydratacji czterohydrofuranu następuje odłączenie jeszcze jednej cząsteczki wody, rozerwanie pierścienia furanowego i tworzy się dwuwinylny, polimeryzacja którego prowadzi do otrzymania kauczuku dwuwinylnowego. Tetrahydrofuran ulega łatwo polimeryzacji pod działaniem metali ciężkich tworząc polimery plastyczne. Pod działaniem chlorowodoru tetrahydrofuran ulega rozszczepieniu i tworzy 1,4-dwuchlorobutan, który z cyjankiem potasu daje nityryl kwasu adypinowego. Przez zmydlenie tego nityrylu otrzymujemy kwas adypinowy, a przez jego redukcję 1,6-heksametylenodwuaminę.



Te dwa ostatnie związki są podstawowym surowcem przy otrzymywaniu wysoko gatunkowego włókna syntetycznego — nylonu. Otrzymywanie włókna syntetycznego w sposób powyższy (synteza kwasu adypinowego i heksametylenodwuaminy) z pominięciem zwykle stosowanego jako surowca fenolu jest metodą bardzo ciekawą i nową.

Katalityczne odwodornianie 1,4-butandiolu (z użyciem jako katalizatora miedzi) prowadzi do otrzymania  $\gamma$ -butyrolaktonu, z którego pod działaniem bezwodnego amoniaku otrzymujemy  $\alpha$ -pirolidon.

$\alpha$ -pirolidon znajduje również zastosowanie jako półprodukt przy fabrykacji syntetycznego włókna. Podczas drugiej wojny światowej stosowano ten związek w Niemczech do otrzymywania winylopirolidonu (periston) używanego jako środek zastępczy plazmy krwi.

Działaniem cyjanku potasu na  $\gamma$ -butyrolaktone otrzymujemy mononityryl kwasu glutarowego, z którego drogą hydrolizy — kwas glutarowy. Poza tym 1—4butandiol drogą właściwą dla związków acetyleny ulega polimeryzacji aromatycznej z wytworzeniem o-metylenobenzenu, z którego przez utlenienie otrzymujemy kwas melitonowy. Oba te produkty mogą być ciekawe dla przemysłu mas plastycznych i substancji błotwórczych.

Należy również wspomnieć jeszcze o ciekawej i niezwykłej reakcji, podanej przez Reppe, polimeryzacji acetyleny na cyklooktatetraen zachodzącej pod działaniem cyjanku niklu lub miedzi na roztwór czterohydrofuranu.

Byłyby to pokrótce podane najważniejsze osiągnięcia chemii acetyleny, który na szeroką skalę jest już wykorzystywany przez przemysł syntezy chemicznej (kauczuk, masy plastyczne, włókna sztuczne, substancje wiążące, rozpuszczalniki, kwas octowy itd.). W chwili obecnej staje się acetylen również obiecującym surowcem dla otrzymywania złożonych związków organicznych i nowych ważnych produktów.

#### NOWOCZESNE ŚRODKI OCHRONY ROŚLIN ORAZ ZWALCZENIA SZKODNIKÓW

C. H. Brieskorn: *Z. Lebensm. Untersuch. u. Forsch.*, 93, 292 (1951).

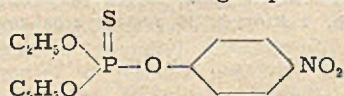
Ogromny procent żywności ulega corocznie zniszczeniu przez szkodniki. Według danych statystycznych gryzby, owady i gryzonie niszczą 33.000.000 t. zboża i ryżu rocznie; ilość ta wystarczyłaby na wyżywienie 150 milionów ludzi przez cały rok. Walka ze szkodnikami jest trudna, gdyż środki, które je niszczą, wpływają również szkodliwie na zdrowie człowieka i zwierząt domowych.

Ziarno można uchronić przed owadami przez stosowanie odpowiednich zapraw. Od 1927 r. stosuje się w tym celu organiczne związki rżące (alkilowe np.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Hg-Cl}$ ), nie obniżające zdolności kiełkowania. W ciągu ostatnich 10 lat rozpowszechniały się w użyciu związki chinonowe (chloranil — czterochloro — 1, 4-benzochinon; 2, 3, dwuchloro-1 4-naftochinon itp). Prócz zapraw stosuje się też środki kontaktowe, np. czteronitrokarbazol służący do opryskiwania winnic, zamiast dawniej stosowanych szkodliwych związków arsenu; fenyloazopyrolidyny do ochrony lasów i wreszcie preparaty z grupy DDT. Dwuchloro-dwufenylo-trójchloroetan, czyli DDT (Gesapon, Gesarol, Azotox)

działa jednak trująco nie tylko na owady. Dla ryb, np. dla pstrągów 5 mg na 1 kg wagi jest dawką trującą. Dla człowieka dawka ta wynosi 150—600 mg/1 kg, ale w roztworze olejowym toksyczność silnie wzrasta i wynosi 10—12 mg/1 kg żywej wagi. DDT łatwo przechodzi do mleka, nie należy więc stosować tego insektycydu w gospodarstwie mleczarskim. Jabłka posypywane DDT należy koniecznie obierać. Działanie DDT na owady nie jest jeszcze całkowicie wyjaśnione, prawdopodobnie ma ono charakter narkotyczny.

Preparaty owadobójcze Hexa są to pochodne chlorowe cykloheksanu. Sześcioclorocykloheksan (Gammaxan itp.) działa 10 razy silniej niż DDT. Preparaty te można również stosować do usuwania paszytów, ale tylko u takich zwierząt, których mięso i mleko nie podlega spożyciu. Działanie pochodnych cykloheksanu, polegające na przerwaniu reakcji komórkowych, kumuluje się w organizmie ludzkim, należy więc zachowywać wszelkie możliwe środki ostrożności przy wytwarzaniu czy stosowaniu tych preparatów.

Preparaty estrowe są to mieszane estry alkoholowe i fenolowe kwasu tiofosforowego np. Folidol



lub Potasan działający na stonkę ziemniaczaną i nie wpływający na smak kartofli. Preparaty estrowe odznaczają się bardzo silnym działaniem owadobójczym, są jednak trujące i stosowanie ich wymaga dużych ostrożności. Pod ich wpływem przestaje się w organizmie wydzielać ferment cholinesteraza. Powstająca stale w zakończeniach nerwów acetylocholina, wobec braku tego fermentu, przestaje się rozpaść na cholinę i kwas octowy; wzrastające stężenie acetylocholi-

ny powoduje utratę przytomności, skurcze i śmierć i to zarówno wśród owadów, jak u wyższych zwierząt i ludzi. Owoce konserwowane preparatami estrowymi należy koniecznie obierać.

Gryzonie są groźnymi szkodnikami przez wzgląd na bardzo wysoką rozrodczość — np. jedna para szczurów może mieć w ciągu roku 860 sztuk potomstwa.

Znane jest toksyczne działanie cebuli morskiej na szczury i myszy: wśród trujących preparatów technicznych spotykamy zarówno związki nieorganiczne (jak fosforek cynku, czy siarczan talu), jak i związki organiczne — pochodne mocznika (Muritan, Antu) oraz kwasu fluorooctowego; sól tego kwasu posiada bardzo silne działanie toksyczne na gryzonie, jest jednak również trująca dla ludzi i zwierząt domowych i wymaga przy zastosowaniu specjalnie wyszkolonego personelu.

Pochodne kwasy octowe znalazły ostatnio zastosowanie do zwalczania chwastów; posiadają one specyficzne działanie wybiórcze. Procentowa zawartość tych preparatów, wystarczająca dla zniszczenia chwastów; nie wpływa zupełnie na rośliny pożyteczne, jak pszenica, owies, kukurydza, ryż itp.

Najlepszy z tych preparatów, „2,4 D“, to 2,4-dwuchlorokwas fenoksy-octowy. „2,4 D“ znika z gleby w przeciągu 3—6 tygodni; dla zwierząt nie jest absolutnie toksyczny. Estry kwasu — naftyooctowego są stosowane przy przechowywaniu ziemniaków czy buraków w piwnicy — zapobiegają one pojawieniu się kielków.

Zastosowanie preparatów owadobójczych oraz środków ochrony roślin zabezpiecza przed zniszczeniem ogromną ilość produktów żywnościowych; — należy jednak zbadać wszechstronnie wpływ stałego stosowania tych preparatów na zdrowie i trwałość życia ludzkiego.

## KRONIKA KRAJOWA

SPRAWOZDANIE Z RUCHU WYNAŁAZCZEGO W PRZEMYSŁE CHEMICZNYM za m-c kwiecień przedstawia się następująco:

Centralne Zarządy	Projekty zgłoszone przez				Otrzymane projekty pośrednio	Ogółem	Przekazano innym zakł.	Przyjęto do wykorzyst.	Odrzucono	Znajduje się w rozpatr.	Przewidywane korzyści ekonomiczne wynikające z zastosowania projektów w złotych
	robotn.	innych pracow.	brygady wynalaz.	zesp. prac.							
C.Z.P. Nieorganicznego	7	11	—	3	—	21	—	24	6	28	200,221
C.Z.P. Farmaceutycz.	11	9	3	8	2	33	—	24	5	83	512,995
C.Z.P. „Erg.”	16	2	—	7	—	25	—	8	2	37	42,574
C.Z.P. Barwn. i Pólpr.	20	—	—	6	—	26	—	10	3	98	120,743
C.Z.P. Syntezy Chem.	67	13	8	31	4	123	—	53	17	195	910,712
C.Z.P. Gumowego	41	25	5	10	1	82	—	27	22	197	229,002
C.Z.P. Wl. Sztucznych	22	23	2	10	10	67	2	29	20	181	507,539
C.Z.P. Papierniczego	66	11	7	16	4	104	—	66	42	123	2298,348
C.Z.P. Bud. Zakł. Chem.	16	—	—	4	—	20	—	14	1	7	272,463
Z.P. Farb i Lakierów	2	1	—	1	—	4	—	2	1	17	—
Z.P. Gazów Techn.	2	1	—	—	1	4	—	1	9	19	3,700
<b>R a z e m</b>	<b>270</b>	<b>96</b>	<b>25</b>	<b>96</b>	<b>22</b>	<b>509</b>	<b>2</b>	<b>258</b>	<b>128</b>	<b>985</b>	<b>5098,257</b>

Jak widzimy z powyższego zestawienia ruch wynalazczości pracowniczej stale przebiega na sile. 509 zgłoszonych projektów w miesiącu kwietniu jest liczbą zgłoszeń dotychczas największą w MPCchem od początku ruchu wynalazczego.

Ciekawie także przedstawiają się przewidywane korzyści ekonomiczne wynikające z zastosowania projektów. Z 258 projektów przyjętych do realizacji przewidywane oszczędności wyrażają się sumą 5.098 257 zł.

Trzeba jednak stwierdzić, że plan rozwoju ruchu wynalazczego na rok 1952 dotychczas jest zniżany.

Aby osiągnąć planowane wskaźniki musimy uzyskać 575 zgłoszeń projektów przeciętnie w miesiącu z zachowaniem 65% projektów realnych oraz dotychczasową przeciętną wartość projektu 12.705 zł.

Wyraz z dynamicznym rozwojem wynalazczości wzrasta również entuzjazm wśród racjonalizatorów przemysłu chemicznego, którzy na wzór radzieckich

stachanowców nie ustają w pracy nad budową nowej techniki i organizacji produkcji.

Z pośród wielokrotnych racjonalizatorów przemysłu Chemicznego wysuwają się następujący pracownicy:



inż. Wiesław Satuda — główny technolog Radomskiej Fabryki Farb i Lakierów. Opracował liczne receptury do produkcji emalii, gruntów i lakierów specjalnych a także recepturę produkcji nowej żywicy ftalowej. Produkcja ta została już przez niego uruchomiona.



ob. Józef Zdzieszński — majster z Tomaszowskich Zakładów Włókien Sztucznych podał szereg projektów racjonalizatorskich, z których 10 zostało zrealizowane.



ob. Bolesław Pękala — ślusarz z Zakładów Azotowych im. F. Dzierżyńskiego w Tarnowie. Podkreślił należyte uszczelnienie kompresora fazowego, dla zabezpieczenia od wydobywania się CO, usprawnienie sprężarki i zmodernizowanie zaworów w sprężarkach.



ob. Tadeusz Sandurski — mistrz ślusarski pracownik Pabianickich Zakładów Farmaceutycznych. Usprowadził sposób smarowania pomp, zmodernizował kompresor, opracował projekt wykorzystania wody z lodowni. Dwa dalsze usprawnienia są w realizacji.

### ZAKŁADY ELEKTROD WĘGLOWYCH W WALCE O PRZYSTOSOWANIE SWEGO PLANU DO POTRZEB RYNKÓW

Zakłady Elektrod Węglowych 1 Maja są jedyną fabryką tego rodzaju nie tylko w Polsce, ale w całej Europie środkowej. Zaopatrują też w swoje wyroby zarówno przemysł krajowy, jak i bratnie kraje demokracji ludowej. Różne zastosowania zarówno elektrod właściwych, jak i innych wyrobów z węgla uszlachetnionego zwłaszcza w przemyśle chemicznym, hutnictwie i elektrotechnice nadają produkcji Zakładów charakter kluczowy. Nie pozostają one również bez wpływu na plany produkcji, które z konieczności muszą być bardziej elastyczne niż w innych przemysłach. Tak np. cyfry, zaprojektowane do Planu 6-letniego, już w roku 1951 okazały się nierealne (za niskie), a portfel samych zamówień zagranicznych na rok 1952, w chwili gdy jeszcze nie był kompletny, przekroczył już zdolność produkcyjną Zakładu, przewidzianą na rok 1954.

W ciągu całego roku 1951 Z.E.W. wykonywały regularnie swoje miesięczne plany produkcyjne i osiągały nawet nadwyżki sięgające do 18,7%. W drugim półroczu ub. r. zaczęły się piętrzyć trudności, z których na pierwszy plan wysunęło się: zagadnienie dostawy surowców z importu, otrzymanie największego w historii Zakładów tego rodzaju zamówienia dla Chin przerastającego znacznie możliwości techniczne, wreszcie wzrastający stale brak rąk roboczych, zwłaszcza jeżeli chodzi o wykwalifi-

kowanych fachowców. Plan produkcyjny na rok 1952 był tak znacznie podwyższony w stosunku do poprzedniego, że w lutym br. nastąpiło załamanie — plan został wykonany tylko w 92,8%. Kierownictwo jednak wespół z Podstawową Organizacją Partyjną. Rada Zakładową i całą załogą poddało szczegółowej analizie przyczyny tego załamania, przedsięwzięło środki zaradcze i już w następnym miesiącu osiągnięto 105,7%. Poniżej przedstawiamy w krótkim zarysie główne bolączki ZEW i zastosowane sposoby ich usunięcia w przekonaniu, że zdobyte doświadczenia mogą być z pożytkiem wykorzystane w podobnych sytuacjach przez inne zakłady.

Dla zaradzenia brakowi importowanego koksu naftowego rozpoczęto doświadczenia nad zastąpieniem go przez krajowy koks pakowy. Należy przytem zachowywać dużą ostrożność, aby utrzymać w dopuszczalnych granicach procent braków.

Wspomniane poprzednio wielkie i pilne zamówienie dla Chin wywołało — na skutek swych rozmiarów i krótkiego terminu — istny przewrót w życiu Zakładu. Wymagało ono zainstalowania poważnej liczby dodatkowych obrabiarek oraz nowych suwnic. Tych ostatnich na czas nie otrzymaliśmy, ale przez maksymalne wykorzystanie suwnic istniejących i zastosowanie organizacji pracy zmniejszono dość znacznie powstające trudności. Co zaś do obrabiarek — brygady remontowe prześcigały się nawzajem w szybkości naprawy i pomysłowości w ich adaptacji dla potrzeb obróbki elektrod.

Poważną bolączką był brak dostatecznej ilości wykwalifikowanych robotników dla oddziału obróbki końcowej. Wyszukanie większej ilości wyszkolonych tokarzy naraz było w naszych warunkach niemożliwością. Jedyne rozwiązanie stanowiło szybkie, intensywne przeszkolenie odpowiedniej liczby nowoprzyjętych pracowników. Sprawa ta wiąże się z wprowadzeniem metody inż. Kowalowa na obróbkę końcowej, jako pierwszym z oddziałów produkcyjnych. Korzyści z niej płynące były tak oczywiste, że w krótkim czasie zjednała sobie mnóstwo zwolenników.

Intesywna akcja szkoleniowa okazała się i na innych oddziałach jedynym środkiem zaradczym na dotkliwy brak fachowców, który pogarszają jeszcze pożałowania godne metody ich „kaperowania“ stosowane przez niektóre zakłady i instytucje. Z drugiej strony w Z.E.W. udostępniono na szerokim froncie kobietom dostęp do różnych zawodów obsadzonych dotychczas tylko przez mężczyzn. Kobiety obsługują tu m. in. suwnice, wózki akumulatorowe, obrabiarki i inne maszyny osiągając często wyniki, z których dumny byłby niejedyn mężczyzna.

Kiedy mowa o różnego rodzaju środkach zaradczych, które zastosowały Z.E.W. w walce o wykonanie napiętych planów produkcyjnych, niesposób nie wspomnieć o jeszcze jednym czynniku, który zdał w zupełności egzamin życiowy i przynosi stale poważne korzyści. Są to *codzienne* narady aktywu technicznego, odbywane stale o tej samej godzinie (podczas przerwy śniadaniowej). Biorą w nich udział: kierownictwo Zakładu, przedstawiciele Podstawowej Organizacji Partyjnej i RZ, wszyscy kierownicy oddziałów pionu technicznego, inwestycji, zaopatrzenia, zbytu, kontroli technicznej itd. Na naradach tych oddziały informują pokrótce o przebiegu swej pracy w czasie ubiegłej doby, o trudnościach w wykonaniu planu i wszelkich innych bolączkach. Omawia się również plan pracy na dzień następny. Każda taka narada orientuje od razu wszystkich obecnych o tym, co się dzieje na Zakładzie, a kierownictwu ułatwia znacznie wydawanie najbardziej celowych dyspozycji. Narady te są protokołowane, dzięki czemu pozostaje ważny materiał informacyjny również na przyszłość.

K. Br.

### KORESPONDENCJA Z GRUZIĄDZKICH ZAKŁADÓW PRZEMYSŁU GUMOWEGO

Wprowadzenie metody Kowalowa zapoczątkowano w Zakładach już w IV kwartale r. 1951. Dzięki wysiłkom dyrekcji, Rady Zakładowej i Podstawowej Organizacji Partyjnej przełamano początkowe uprzedzenie załogi i przekonano ją o korzyściach, jakie płyną z zastosowania tej metody. Metodę zastosowano przede wszystkim na oddziale konfekcji obuwia letniego. W marcu r. b. przeprowadzono ponowną analizę miejsc pracy przy taśmie, przez co udało się zlikwidować po jednym stanowisku przy każdej taśmie i ze stanowisk tych utworzono nowy zespół produkcyjny.

Najlepsze zespoły pracujące przy taśmie obuwia letniego, po zastosowaniu metody Kowalowa w marcu r. b. osiągnęły następujące rezultaty:

Pracownica	1 pary w min. czas wykonania
Zespół 5	
Kołąkowska Czesława	0,104
Lewandowska Irena	0,108
Schmandt Wanda	0,120
Sieracka Wanda	0,119
Czajkowska Bernadeta	0,120
Zespół 7	
Rohn Krystyna	0,104
Dormowicz Helena	0,112
Szymańska Helena	0,118
Pancer Gertruda	0,112

W dalszym ciągu prowadzone jest szkolenie zespołów, które da dodatkową dzienną produkcję 5—20 par obuwia. Wprowadzenie metody inż. Kowalowa przyczyniło się w I kwartale r. b. do wzrostu zarobków pracowniczych średnio o 2%. Wzrost produkcji dzięki zastosowaniu tej metody wyniósł w styczniu i lutym r. b. 5 milionów złotych.

W II kwartale metoda inż. Kowalowa obejmie nowe oddziały: przykrojnię, sortownię, część walcowni, prasy wulkanizacyjne i oddział płyt podeszwowych.

W ostatnim czasie Zakłady przyjęły wezwanie Zakładów Przemysłu Gumowego „Kauczuk“ w Bydgoszczy do współzawodnictwa o tytuł najlepszego zakładu produkcyjnego pod względem jakości produktów.

Z najważniejszych usprawnień w zakładach naszych należy zanotować:

1. Usprawnienie ślusarza Pawskiego, który skonstruował automatyczny licznik do odmierzania tkaniny do produkcji. Licznik ten eliminuje potrzebę zatrudnienia kilku pracowników przy odmierzaniu tkaniny do produkcji.

2. Usprawnienie mechanika Zielaskowskiego polega na skonstruowaniu dwudzielnej automatycznej stopki do maszyn w szwalni. Stopka ta umożliwia zszycie wzdłuż krawędzi oraz zszywanie zgrubiałych części tkanin.

W wyniku międzyzakładowego współzawodnictwa pracy o tytuł najlepszego zespołu, Związek Zawodowy Pracowników Przemysłu Chemicznego przyznał pracownikom naszych Zakładów następujące wyróżnienia:

Przyznany tytuł	Pracownicy	Nagroda pieniężna w złotych
Najlepszy zespół powlekaaczy w skali przemysłu	Głowiński Jerzy Rybińska Helena	300.—
Najlepszy krajczy maszynowy w skali przemysłu	Wądziński Alojzy	300.—
Najlepszy krajczy maszynowy w skali branży	Kipkowski Konrad	300.—
Najlepsza szwaczka w skali branży	Polaspek Irena	300.—
Najlepszy zespół obuwia w skali branży	Zespół młodzieżowy	3.300.—

Z przodowników pracy, którzy wyrabiają najwyższe normy na naszych Zakładach, wymienić należy następujących: Piętkowska Anna — 188,4%, Rzytelewska Bronisława i Pawłowska Marta po 186%, Łysakowska Marta — 148,6%, Kopczyńska Janina — 278,1%, Wądziński Alojzy — 298,7%, Urbański Bernard — 144,8%, Rydliska Wanda — 156,8%, Dłużyńska Irena — 185% i Rohn Gertruda — 135,1%. Jest jednak cały szereg zespołów, które nie stają na poziomie i to zarówno

Pracownica	czas wykonania 1 pary w min.
Zespół 20 (młodzieżowy)	
Dall Zofia	0,111
Kwiatkowska Jadwiga	0,084
Witkowska Agata	0,119
Łazarska Irena	0,137
Rogalska Krystyna	0,092
Baraban Lucja	0,070
Gieder Mieczysława	0,102
Morańska Urszula	0,084
Sieniawska Eugenia	0,109
Kosińska Berta	0,100
Zespół 13	
Kowalska Janina	0,135
Nowak Stanisława	0,142

pod względem ilości, jak jakości produktów, np. zespół nr. 15, który wyprodukował w kwietniu 560 par II gatunku, czy zespół nr. 9, który w tymże miesiącu dał 460 par II gatunku.

W początku r. Zakłady nasze otrzymały wyróżnienie we współzawodnictwie o utrzymanie higieny

miejsca pracy i ulepszenie wentylacji. Dzięki czujności i uświadamianiu załogi w dziedzinie bezpieczeństwa i higieny pracy wskaźnik częstotliwości wypadków przy pracy, który w r. 1950 wynosił 1,1, spadł w r. 1951 do 1,9.

A. Olkiewicz

## KRONIKA ZAGRANICZNA

Wg danych oficjalnych („Prawda“ z 20.IV.52) przemysł chemiczny ZSRR wykonał plan produkcji za I kwartał r. b. w 102%. Ogólna produkcja wzrosła w tym okresie w porównaniu z I kwartałem r. 1951 o 16%, a wydajność pracy — o 10%.

\* \* \*

Przemysł chemiczny w ZSRR rozpoczął produkcję taśmy izolacyjnej z chlorku poliwinylu. Produkowana jest ona w krążkach średnicy 60—120 mm. Grubość taśmy wynosi 0,2—0,4 mm, a szerokość 10—25 mm przy jednostronnym pokryciu klejem.

\* \* \*

W r. 1951 wyprodukowano w NRD 11 860 t. białych pigmentów. Z tej ilości — 4 250 t. bieli cynkowej w Bernsdorf O/L oraz litoponów: w VEB Wünschendorf nad Elsterą — 3 740 t, a w Marienhütte-Fürstenwalde — 3 870 t. W Bernsdorf ma być w r. 1952 uruchomiony nowy piec do produkcji bieli cynkowej, która wzrosła w tym roku do 4 800 t, a w r. 1955 dzięki dalszym inwestycjom osiągnie wysokość 9 300 t. Plan na r. 1955 przewiduje produkcję litoponów w wysokości 8 200 t. Produkcja z r. 1951 była całkowicie zużytkowana przez przemysł oponowy, co stwarzało wąskie gardło w przemyśle farb i lakierów.

\* \* \*

Doświadczenia zebrane w Zakładach Przemysłu Chemicznego Piesteritz w NRD nad wprowadzeniem metody inż. Kowalowa do procesów technologicznych w przemyśle chemicznym doprowadziły do wniosku, że metoda ta posiada znaczenie nie tylko dla podwyższenia zdolności produkcyjnej i jakości produktów, ale również dla zwiększenia bezpieczeństwa pracy. Założenia dla prawidłowego wprowadzania metody są następujące: 1. Zdecydowana i wyszkolona w poczuciu odpowiedzialności załoga, która współpracuje chętnie i przejawia własną inicjatywę. 2. Krytyczne zbadanie wszelkich warunków procesu i obowiązujących przepisów, które często pochodzą z dawniejszych czasów i nie są dostosowane do obecnie używanych surowców. 3. Ścisły kontakt załogi z siłami inżyniersko-technicznymi zakładu. 4. Twórcze, niedogmatyczne stosowanie metody bez żadnego z góry narzuconego schematu ze skupieniem uwagi na celu, który należy osiągnąć.

\* \* \*

Z Węgier donoszą o rozpoczęciu produkcji witaminy B<sub>12</sub> metodą wypracowaną przez zespół krajowych badaczy pod kierunkiem dr Ivanovics i dr Alföldi.

Wg doniesień „Berliner Zeitung“ w Debracen na Węgrzech budowana jest fabryka penicyliny. Będzie to najnowocześniejszy i największy tego rodzaju zakład przemysłowy w Europie, który pokryje nie tylko zapotrzebowanie krajowe, ale pracować będzie na eksport. Produkcja rozpoczyna się w połowie roku bieżącego.

\* \* \*

Czechosłowackie Zakłady SKODA mają wybudować dla rządu bułgarskiego w Burgos w Bułgarii rafinerię o wydajności 750 000 t. rocznie, a w Warnie — o wydajności 500 000 t. rocznie.

\* \* \*

Rumunia eksportuje z występujących obficie na jej terenie bentonitów aktywowane ziemie odbarwiające. Eksportem zajmuje się „Chimimport“ w Bukareszcie. „Sondafin“ jest to bentonit aktywowany za pomocą kwasu siarkowego — stosowany w nacierstwie, „Vegetalin“ — aktywowany kwasem solnym nadaje się do oczyszczania olejów i tłuszczów roślinnych, a „Granulin“ stanowi aktywowaną ziemię odbarwiającą w formie granulek o dużej sile bielącej i stosowany jest do oczyszczania benzyny z krakowania.

\* \* \*

Dwa nowe środki przeciwgruźlicze „Rimifon“ i „Marsilit“ pochodne kwasu izonikotynowego różnią się od dotychczas produkowanych środków tym, że działają nie bakteriościsłczo, lecz bakteriobójczo. Stanowią one rezultat wielu lat badań Szwajcarskiego Tow. Hoffman-LaRoche i zostały wybrane z tysiąca leków wyprodukowanych w tym okresie. Podobno nie wykazują one żadnych poważnych efektów ubocznych, przyjmowane są doustnie i jak wykazały dotychczasowe próby kliniczne posiadają specyficzne działanie na prątki gruźlicze. Dotąd stosowano je przede wszystkim u pacjentów w stanie beznadziejnym i obserwowano w ciągu 36 godzin powrót temperatury normalnej i przywrócenie apetytu. Po ubieganiu kilku tygodni analiza płwociny nie wykazywała śladów bakterii. Wg informacji prasy szwajcarskiej w ciągu 8 miesięcy stosowania powyższych środków w bardzo ciężkich przypadkach gruźlicy nie zanotowano ani jednego wypadku śmiertelnego.

\* \* \*

Obok normalnej aerobowej korozji żelaza zachodzącej pod wpływem tlenu powietrza znana jest korrozja, która przekształca żelazo w ciemną zielononiebieską masę. Ze składu produktów korozji można tu wnioskować, że nie brał w niej udziału wolny tlen, gdyż znaczna część żelaza występuje w formie związków żelaza dwuwartościowego. Jest to tzw. korrozja anaerobowa — bez udziału tlenu. Np. rurociąg wodny ulega dwustronnie korozji: z zewnątrz aerobowej, od wewnątrz — anaerobowej. Najnowsze badania wykazały, że korozję anaerobową powodują drobnoustroje Spirillum Desulphuricans czerpiące tlen z redukcji siarczanów (gipsu i innych). Ma to obalić dotychczasową teorię, że powstający w pierwszym stadium korozji wodorotlenek żelazawy i uwolniony wodór są utleniane przez tlen zawarty w wodzie tworząc brunatny wodorotlenek żelazowy i wodę. Z badań wyprowadzono wniosek, że żelazne rurociągi powinny być zabezpieczone od korozji nie tylko z zewnątrz, ale i od wewnątrz.

\* \* \*

Jedyna w Kanadzie fabryka produkująca DDI wprowadziła do procesu w charakterze środka odwadniającego kwas fluorosulfonowy (FSO<sub>3</sub>H) zamiast kwasu siarkowego. Wg doniesień prasy nowy proces ma stanowić ulepszenie w stosunku do dawnego. Reakcja zachodzi prawie momentalnie (z kwasem siarkowym trwała 10—14 godzin). Biorąc pod uwagę zużycie odczynnika wydajność procesu jest 30-krotnie wyższa, a poza tym stosowanie FSO<sub>3</sub>H daje 25% oszczędności siarki.



## KSIĄŻKI NADEŚLANE

Z. Dobrowolski — *Każdy może i powinien korzystać z dokumentacji naukowo-technicznej*. (Informacje dotyczące istoty i przeznaczenia dokumentacji naukowej technicznej oraz wskazówki dla korzystania z niej).

Warszawa 1951 PWT

Cena zł 3.—

Praca Zbiorowa — *Wykłady z dokumentacji naukowo-technicznej*. (Próba przedstawienia teorii, metodyki i praktyki zagadnień dokumentacji naukowo-technicznej).

Warszawa 1951 PWT

Cena zł 11.—

St. Jabłoński, S. Skubiński i Z. Walewska — *Szybkie metody analizy jakościowej stali i stopów. Analiza kroplowa*. (Przeznaczenie zasadnicze — dla chemików zatrudnionych w hutniczych laboratoriach kontrolnych).

Warszawa 1951. PWT

Cena zł 28.50

W. Świętosławski — *Metody rozdzielania i oczyszczania substancji*. I tom wykładów akademickich Wydawnictwa PTCH pt. „Chemia Współczesna“.

Warszawa 1951 PZWS

Cena zł 25.—

P. Karrer — *Chemia Organiczna T. I cz. I Związki o funkcji jednowartościowej*. Tłumaczyli: W. Lampe, J. Grochowski, J. Świdorski i T. Bartnikowski. (Książka przeznaczona dla studujących chemię na wyższych uczelniach).

Warszawa 1951 PWT

Cena zł. 20.—

Praca Zbiorowa — *Technologia kwasu siarkowego. Tom I. Prażalnia* (Dla techników i inżynierów zatrudnionych przy produkcji kwasu siarkowego).

Warszawa 1951 PWT

Cena zł. 80. —

Praca Zbiorowa — *Oszczędna gospodarka węgleni*. (Dla inżynierów i techników energetyków zatrudnionych w zakładach przemysłowych oraz dla kierowników ruchu fabrycznego).

Warszawa 1951 PWT

Cena zł. 38.—

St. Porejko i S. Chudzyński — *Zarys chemii i technologii tworzyw sztucznych*. (Dla inżynierów i techników zatrudnionych w przemyśle tworzyw sztucznych oraz dla studentów szkół inżynierskich).

Warszawa 1951 PWT

Cena zł. 75.—

T. Miłobędzki — *Szkola analizy ilościowej*. Wyd. II poprawione.

Warszawa 1951 PWN

Cena zł 12.50

A. Szpilewicz — *Koksochemia w Planie 6-letnim*. (Biblioteka Planu Sześcioletniego).

Warszawa 1951 PWT

Cena zł. 10.—

M. Struszyński — *Analiza ilościowa i techniczna*. Tom II Wyd. II. (Dla chemików analityków i studentów wyższych uczelni).

Warszawa 1951 PWT

Cena zł. 51.—

S. K. Siekowanow — *Krótki zarys procesu karbonizacji przy produkcji sody kalcyonowanej*. (Dla robotników zatrudnionych przy produkcji sody amoniakalnej). Tłumaczył z rosyjskiego I. Płoński.

Warszawa 1951 PWT

Cena zł 18.—

Z. Macierewicz. — *Reakcje chemiczne związków organicznych w świetle elektronowej teorii wiązań*. (Dla chemików naukowców i studentów specjalizujących się w kierunku organicznym).

Warszawa 1951 PWT

Cena zł 30.—

B. Roga i L. Wnękowa — *Analiza paliw stałych*. (Dla laboratoriów naukowo-badawczych i przemysłowych oraz dla studentów wyższych uczelni).

Katowice 1952 PWT

Cena zł 90.—

## Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ

S. Ż. Kagan i A. W. Czechelkin.

Organiczeskije wysokotemperaturnyje tieplonositeli i ich primienienije w promyslennosti. Pod red. W. O. Fogela. Wydawnictwo: Goschimizdat 1951, str. 171,

cena 2,80 zł.

Książka przeznaczona jest dla pracowników inżynierjino-technicznych przemysłów chemicznego i pokrewnych, w których stosowana jest technika wysokich temperatur. Autorzy opisują własności fizykochemiczne dwufenylu, eteru dwufenylowego, naftalenu, czterochlorodwufenylu, gliceryny i krzemooorganicznych połączeń związków stosowanych w postaci czystej, względnie ich mieszaninach w charakterze nośników ciepła.

Najlepszym nośnikiem okazała się eutektyczna mieszanina dwufenylu i eteru dwufenylowego (tzw. Dowterm A), znajdująca obecnie najszersze zastosowanie praktyczne. Własności tej mieszaniny omówione są bardzo szczegółowo w pierwszym rozdziale książki, gdzie w postaci wzorów, tabel, wykazów podany jest szereg zależności pomiędzy parametrami mającymi znaczenie przy praktycznym stosowaniu mieszaniny dwufenylowej jako nośnika ciepła w urządzeniach przemysłowych.

W rozdziale drugim omówione jest zagadnienie oddawania ciepła przez mieszaninę dwufenylową przy ogrzewaniu i chłodzeniu w wypadkach przepływu swobodnego jak też wymuszonego mieszaniny, w

przestrzeniach otwartych i zamkniętych, wymiana ciepła przy kondensacji mieszaniny w przewodach poziomych i pionowych oraz przy parowaniu.

Szereg współczynników, wzorów i wskaźników podanych w cyfrach bezwzględnych w zupełności może służyć do obliczeń bilansu cieplnego urządzeń posługujących się mieszaniną dwufenylową jako nośnikiem ciepła.

Podobnie szczegółowo omówione są w rozdziale trzecim charakterystyka hydrodynamiczna oraz warunki cyrkulacji mieszaniny dwufenylowej. Do rozdziału tego załączone są liczne nomogramy i wykresy.

W rozdziale czwartym autorzy zajmują się sprawą wyboru optymalnych temperatur organicznych nośników ciepła do urządzeń przemysłowych. W wyniku dokładnej analizy matematycznej podane są w tym rozdziale w postaci tabeli końcowe wzory obliczania optymalnej temperatury w zależności od rodzaju ogrzewania i kierunku przenoszenia ciepła, rodzaju procesu technologicznego i reżimów temperaturowych. Najobszerniejszy rozdział dotyczy budowy i eksploatacji urządzeń ogrzewniczych i chłodzenia mieszaniną „dwufenylową“. Podany tam jest szereg rozwiązań (schematów i szkiców detali aparatury) urządzeń przemysłowych, omówione są sposoby ich budowy, zastosowania i eksploatacja w różnych konkretnych procesach. Rozdział ostatni podaje przykłady typowych urządzeń w fabrykach różnych dziedzin przemysłu chemicznego oraz przykłady obliczeń takich urządzeń.

## VII. F. Farby i lakiery

- 198xG 667.621.8-16 L1 — 5,52
- Morgan H. H.: **Kobalt i inne metale jako sykatywy w przemyśle farb i przemysłach pokrewnych.** „Cobalt and other metals as driers in the paint and allied industries“. Paint Mfne, London, mies., t. 21, Nr 7, lip. 51, s. 239; B 5; 10,5 str., 1 tab., 7 poz. bibl. — Przegląd historyczny, teoretyczne podstawy otrzymywania i działania oraz zastosowanie organometalicznych połączeń ołowiu, kobaltu i manganu jako katalizatorów przyspieszających wysychanie farb olejnych. Ogólne omówienie typowych sykatywów spotykanych w technice.
- 199xW 547.462.3-931:665.335.5:665.381 L1 — 5,52
- Bolley D. S. (National Lead Company, Brooklyn, N. Y.). **Syntetyczne oleje schnące.** „Synthetic Drying Oils“. Industr. Engng. Chem., Easton, Pa mies., t. 41, Nr 2, luty 49, s. 287, A 4; 6,5 str., 46 poz. bibl. — Najważniejszym surowcem do otrzymywania syntetycznych olejów schnących jest olej rycynowy. Przez odwodnienie jego cząsteczki i przyłączenie do niej cząsteczki bezwodnika maleinowego otrzymuje się produkt o dobrych własnościach technologicznych. Omówiono zagadnienie otrzymywania estrów schnących kwasów tłuszczowych i otrzymywania syntetycznych olejów schnących z surowców pochodzenia mineralnego.
- 200xG 667.54 L1 — 5,52
- Woodhead A. H.: **Tusze do taśm maszynowych.** „Inks for typewriter ribbons“. Paint Mfne, London, mies., t. 21, Nr 9, wrzes. 51, s. 319; B 5; 4 str., 1 fot. — Ogólny opis produkcji taśm do maszyn do pisania. Skład tuszów do impregnacji, ich badanie oraz mechanizm wysychania.
- 201xG 614.8.667.6/8 L1 — 5,52
- Webster A. **Niebezpieczeństwa w zakładzie pracy.** „Factory hazards“. Paint Mfne, London, mies., t. 19, Nr 5, maj 49, s. 163; B 5, 2 str. — Streszczenie referatu omawiającego niebezpieczeństwo pożaru i eksplozji w fabrykach farb i lakierów. Wypadki zapalenia się pyłów niektórych pigmentów przy otwieraniu puszek narzędziami stalowymi. Zapobieganie wypadkom.
- 202xW 667.61:667.7.033.2:672.46 L1 — 5,52
- Wiederholt W. (Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem): **Badania laboratoryjne lakierów do puszek konserwowych i baniek do mleka. (Dokończenie).** „Die Laboratoriumsprüfung von Konservendosen — und Milchkan-nenlacken). (Schluss)“ Chem. Techn., Berlin, mies. t. 3 Nr 4, kw. 51, s. 110; A 4, 4 str., 23 poz. bibl. — Omówiono metody badań gotowych puszek i baniek. W szczególności opisano próby i oznaczenia grubości warstwy, ciężaru błony, elastyczności i przyczepności, wytrzymałości na uderzenie i stłuczenie, twardości.
- VII. G. Tłuszcze, oleje, woski, detergenty
- 203xW 612.3:665.123 L1 — 5,52
- Kraut H. (Hauptversammlung der „Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft e. V., Münster, 5 — 9 September 1949). **O zdolności przyswajania syntetycznych tłuszczów otrzymanych z kwasów tłuszczowych** C<sub>8</sub> — C<sub>12</sub>, powstających w syntezie Fischer-Tropscha, „Über die Vertreglichkeit von synthetischem Fett aus bei der Fischer-Tropsch Synthese anfallenden Fettsäuren C<sub>8</sub> — C<sub>12</sub>“. Angew. Chem., Berlin, dwutyg., t. 62 Nr 2; 21 stycz. 50, s. 38, A 4; 16 w.
- 204xW 665.351.3 L1 — 5,52
- Gummert F. (Hauptversammlung der „Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft e. V., Münster, 5 — 9 September 1949). **Uzyskiwanie tłuszczów z masowej hodowli zielonych glonów.** „Fettgewinnung aus der Massenzucht von Grünalgen“. Angew. Chem., Berlin, dwutyg., t. 62, Nr 1; 21 stycz. 50, s. 38, A 4; 20 w.
- 205xW 542.951:547.29-26.02.547.39-26.02 L1 — 5,52
- Schulte K. E. (Hauptversammlung der „Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft e. V.“, Münster, 5 — 9 September 1949). **Przyczynek do chemizmu kwasów tłuszczowych o rozgałęzionych łańcuchach.** „Beitrag zur Chemie verzweigt-kettiger Fettsäuren“. Angew. Chem., Berlin, dwutyg. t. 62, Nr 2; 21 stycz. 50, s. 39, A 4; 17 w. — Omówiono szybkość reakcji estryfikacji różnych kwasów tłuszczowych o łańcuchach prostych i rozgałęzionych. Uchwyciono zależność między stałą szybkości estryfikacji a położeniem grupy metylowej lub etylowej w łańcuchu.
- 206xW 542.943:547.39:665.127.4 L1 — 5,52
- Kaufmann H. P. (Hauptversammlung der „Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft e. V., Münster, 5—9 September 1949). **Przemiany nienasyconych kwasów tłuszczowych skutkiem utleniania.** „Die oxydative Veränderung ungesättigter Fettsäuren“. Angew. Chem., Berlin, dwutyg., t. 62, Nr 2; 21 stycz. 50, s. 41, A 4; 0,5 str. — Zmiany, wywołane działaniem tlenu na nienasycone kwasy tłuszczowe, mogą iść w dwu kierunkach. 1) bez zmiany długości łańcucha, 2) z rozpadem cząsteczki. W pierwszym przypadku mogą powstać nadtlenki, ozonidy, epoksy-związki, produkty uwodornienia; w drugim: β-utlenianie, psucie się tłuszczów, chemiczne reakcje rozkładu. Omówiono dokładnie różne możliwości przemian w obu przypadkach.
- 207xG 368.19.033 L1 — 5,52
- Heinz H. J. (Düsseldorf). **Nowe metody w przemyśle mydlarskim.** „Neue Verfahren in der Seifenindustrie“. Chem. Ing.-Techn., Heidelberg dwutyg., t. 22, Nr 21, list. 50, s. 458 A 4; 3,5 str., 4 rys., 1 wyk., 12 poz. bil. — W ostatnich latach w amerykańskim przemyśle mydlarskim, wprowadzono nowe, ciągłe metody zmydiania i nowe typy mydeł. Opisano rozwój tego kierunku na przykładzie kilku wypróbowanych w praktyce metod oraz na przykładzie procesu fabrykacyjnego f-my Ivory.
- 208xG 661.185.544/545 L1 — 5,52
- Balthazar J.: **Analiza jakościowa i ilościowa syntetycznych detergentów.** „Analyse qualitative et quantitative des détergents synthétiques“. Ing. Chim., Bruxelles, kwart., t. 32, Nr 182, grudz. 50, str. 169; A 5; 29 str., 2 tab. — Obszerne, oryginalne studium dotyczące detergentów syntetycznych. Ich znaczenie, klasyfikacja. Podano 12 typów. Sposoby odróżniania naturalnych od syntetycznych. Metody badań jakościowych i ilościowych.

Tłuszcze, Oleje, Woski Detergenty

209xW 547.313-2-931.09:66.063.5-7 L1 — 5,52

Huttner K. (Hauptversammlung der „Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft e. V.“, Münster, 5—9. September 1949). Polimeryzaty tlenu etylenu i ich zastosowanie (jako emulgatory, składniki maści, woski itp.). „Äthlenoxyd-polymerisate und ihre Anwendung als Emulgatoren, Salbengrundlagen, Wachse usw.“. *Angew. Chem.*, Berlin, t. 62, Nr 2, stycz., 50, s. 41, A 4; 24 w. — Omówiono różne zastosowania tlenu etylenu. Niższe stopnie polimeryzacji dają produkty używane jako środki zastępcze gliceryny. Poliglikole (012 do 24 cząsteczkach monomeru) dają oleje rozpuszczalne w wodzie. Tlenek etylenu zdolny jest również do polimeryzacji mieszanej i daje wtedy szereg cennych produktów: emulgatory zmiękczacze, zwilżacze, środki dyspergujące itp.

## VII. J. Agrochemia

210xW 547.496.2-33:632.4 L1 — 5,52

Barratt R. W., Horsfall J. G. (New Haven, USA). Działanie grzybobójcze etyleno-bis-dwutiokarbaminianu sodu. „Fungicidal action of disodium ethylene bis dithiocarbamate“ *Nature*, London, tyg., t. 166, Nr 4234, grud. 50, s. 1057, B5; 22 wiersze, 1 poz. bibl. — Zbadano laboratoryjnie 36 pochodnych tego związku w celu określenia skuteczności i sposobu ich działania na spory grzyba. Środkiem grzybobójczym o praktycznym znaczeniu okazał się etyleno-bis-dwutiokarbaminian cynku.

211xW 547.558.1.09:547.569.4-118:615.779:632.9 L1 — 5,52

Schrader G. (Pflanzenschutz-Lab. der Farbenfabriken „Bayer“, Wuppertal-Elberfeld). Organiczne połączenia fosforowe jako nowoczesne związki owadobójcze (skrót). „Organische Phosphor — Verbindungen als neuartige Insektizide (Auszug)“ „*Angew. Chem.*, Berlin, dwutyg., t. 62, Nr 20; 21 paźdz. 50, s. 471; A 4; 2,5 str. — Omówiono ogólnie nowe osiągnięcia w dziedzinie walki ze szkodnikami roślin w oparciu o fosforowe połączenia organiczne. (Blandan, Parathion, Mintacol). Szczegółowe omówienie znajduje się w osobnej pracy, dołączonej do *Angew. Chem.* 62 (1950).

212xG 632.95:547.491.4:547.494 L1 — 5,52

Klöpping H. L., Kert G. J. M., Van Der: Badania nad organicznymi substancjami grzybobójczymi. V. „Investigation on organic fungicides V.“ *Rec. Trav. chim. Pays Bas Amsterdam*, mies., t. 70, Nr 11, list. 51, s. 949; B 5; 13 str., 2 tab., 15 poz. bibl. — Syntetyczne badania nad działaniem grzybobójczym szeregu bisdwutwęglanów i izotiocyanianów. Zależności pomiędzy budową chemiczną a toksycznością. Przypuszczalny mechanizm działania. Metody syntezy.

213xW 547.279.3:632.9 L1 — 5,52

Mielnikow N. N., Wolfson L. G. (Naucznyj institut po udobrienjam i insiektofungicidam im. J. W. Samojłowa Ministerstwa Chemiczkiej Promyszlennosti). Z dziedziny organicznych związków owado- i grzybobójczych. X. Synteza dwualkiledwusiarczków. „Iz oblasti organiczeskich insiektofungicidow. X. Sintiez diałkiłdisulfidow“ *Ž. obszcz. Chim.*, Moskwa-Leningrad, mies., t. 20, Nr 11, list. 50, s. 2085; B 5; 3 str., 1 tab., 4 poz. bibl. — Opisano syntezę szeregu alifatycznych dwusiarczków, nie notowanych dotychczas w literaturze. Otrzymane związki i ich własności zebrane są w tablicy.

214xW 547-241-212 547.828:648.7 L1 — 5,52

Schrader G. Fosforoorganiczne związki owadobójcze. Przegląd ostatnich niemieckich prac. „Organic phosphorus insecticides. A survey of recent german in-

vestigations“ *Chem. Age*, London, tyg., t. 63, Nr 1637, 25 list. 50, s. 742; A 5; 1 str., — Omówiono metody otrzymywania i własności biologiczne czteroetylopirofosforanu (TEPP) i sześcietylo-czterofosforanu (HETP). Ten ostatni, otrzymany w 1944 pod nazwą Bladan, zastępował nikotyne. — Obydwa ulegają hydrolicznemu. Pewne związki tej grupy są absorbowane przez rośliny i działają trująco na owady przez kilka tygodni. (Preparat handlowy działający syntetycznie. — Pestox III). Omówiono też otrzymywanie preparatów fosforowych, ulegających działaniu alkoholu i wody, są to pochodne kwasu tiofosforowego: E 600 — Mintacol i E 605 — Paration.

215xW 547.918:632.7 L1 — 5,52

Kuhn R., Löw J., Gauhe A. (Kaiser — Wilhelm — Institut für Medizinische Forschung, Heideberg). Alkaloid-glikozyd z *Zycopersicum esculentum* var. *prunifforme* i jego działanie na larwy stonki ziemniaczanej. „Über das Alkaloid-Glykosid von *Zycopersicum esculentum* var. *prunifforme* und seine Wirkung auf die Larven des Kartoffelkäfers“ *Chem. Ber.*, Heidelberg, mies., t. 83, Nr 5, sierpn. 50, s. 448; A 5; 4 str., 4 tab., 6 poz. bibl. — Znaleziony alkaloidglikozyd okazał się identyczny ze znaną już tomatyną. Poddana hydrolicznemu w środowisku kwaśnym, tomatyna daje 1 cz. aglikonu, 2 cz. glukozy i 1 cz. ksylozy. Aglikon (tomatyna) ten ma jedno podwójne wiązanie dające się uwodornić i dwie grupy hydroksylowe, dające się zacytować. Tomatyna i demissyna wykazują jednakowo trujące działanie na larwę stonki ziemniaczanej.

216xW 632.9 L1 — 5,52

Fürst H. (Magdeburg). Postępy w chemii środków do zwalczania szkodników i ochrony roślin. „Fortschritte in der Chemie der Schädlingsbekämpfung — und Pflanzenschutzmittel“ *Chem. Techn.*, Berlin, mies., t. 3, marz 51, s. A 4; 5,5 str., 5 tab. — Zastosowanie nowych środków do zwalczania szkodników i ochrony roślin może znacznie zmniejszyć straty plonów. Podano przegląd składu chemicznego i własności tych środków w opracowaniu referatowym. Wspomniano również o metodach otrzymywania.

217xW 581.143.04 L1 — 5,52

Rammelt P. P. (Magdeburg) Nowe regulatory wzrostu roślin, ich działanie i zastosowanie. „Neue Wachstumsregulatoren für Pflanzen, ihre Wirkung und Anwendung“ *Chem. Techn.*, Berlin, mies., t. 3, Nr 5, maj 51, s. 148, A 4; 3 str., 2 tab., 28 poz. bibl. — Przegląd historyczny budowa chemiczna, otrzymywanie działanie i stosowanie hormonów roślinnych.

## VIII. INŻYNIERIA CHEMICZNA

218xW 541.123.2.034.6:663.415 L1 — 5,52

Moeller W. P., Englund S. W., Tsu Kan Tsui i inni. (Polytechnic Inst of Brooklyn, N. Y.). Skład par wrzących roztworów. Równowagi ciśnieniowe mieszanin: eter etylowy-alkohol etylowy i eter etylowy — woda — alkohol etylowy. „Compositions of vapors from boiling solutions. Equilibria under pressure of systems ethyl ether — ethyl alcohol and ethyl ether — water — ethyl alcohol“ *Industr. Engng. Chem.*, Easton, Pa., mies., t. 43, Nr 3, marz. 51, s. 711, A 4; 6,5 str., 9 wyk., 4 tab., 17 poz. bibl. — W związku z projektowaniem przemysłowej kolumny do rektyfikacji i odwadniania alkoholu etylowego wyznaczono równowagi ciecz-para, względnie współczynniki aktywności i lotności mieszanin eter etylowy — alkohol etylowy oraz eter etylowy woda — alkohol etylowy pod ciśnieniem do 125 funtów na cal kw., warunki operatywne zbudowanej instalacji produkującej 125000 gal na dzień alkoholu etylowego potwierdziły prawdziwość pomiarów i obliczeń.

Inżynieria chemiczna

219xW 621.929:66.063 L1 — 5,52

Rushton J. H. (Illinois Institute of Technology, Chicago, Illinois): **Użycie półtechnicznych danych mieszania.** „The use of plant mixing data“. Chem. Engng. Progr., Philadelphia, mies., t. 47, Nr 9 wrzes. 51, s. 485; A 4; 4 str., 1 fot., 1 rys., 4 wyk., 11 poz. bibl. — Sposób prowadzenia prób mieszania w skali półtechnicznej, pozwalający osiągnąć największą korzyść przy planowaniu pełnej skali technicznej. Podano warunki, jakie muszą być spełnione podczas badań dla zachowania podobieństwa wymiarowego i kinematycznego skali prowadzącej i projektowanej.

220xG 66.081:547.584.666.91:662,747:661.183.2 L1 — 5,52

Genin G.: **Nowa technika — fluidyzacja. Historia, teoria i zastosowanie.** „Une technique nouvelle. La fluidisation. Historique. Theorie et application“. Ind. Chim., Paris, mies., t. 38, Nr 408, lip. 51, s. 185; A 4; 6 str., 7 wyk., 12 poz. bibl. — Zastosowanie w procesie Fischer-Tropscha katalizatora pyłowego do konwersji CO. Omówiono katalityczne otrzymywanie bezwodnika ftalowego, wypalanie wapna (schemat pieców i całej instalacji) oraz proces zgazowania węgla. Podano metody fabrykacji węgla aktywnego. Zastosowanie fluidyzacji do rozdzielania i suszenia ciał stałych sproszkowanych.

221xW 66.02:66.071.6 L1 — 5,52

Benedict M., Moas A. (Hydrocarbon Research Inc. N. Y.): **Rozdzielanie mieszanin gazowych na drodze dyfuzji masowej. Część I.** „Separation of gas mixtures by mass diffusion. Part I.“ Chem. Engng. Progr., Philadelphia, mies., t. 47, Nr 2 luty 51, s. 51 A 4; 12 str. 5 rys. 1 wyk., 2 tabl. — Opis aparatury Maiera, w której składnik łatwiej dyfundujący przez przestonę jest wychwytywany przez czynnik rozdzielający, przepływający po drugiej stronie. Opis stosowanych aparatów technicznych: wielostopniowych lub kolumnowych. Wyprowadzono równania i podano teorię rozdzielania mieszanin izotopów w kasadowej aparaturze kolumn dyfuzyjnych. Omówiono własności i wydajność przestony.

222xW 66.071.6 L1 — 5,52

Benedict M., Moas A. (Hydrocarbon Research, Inc. N. Y.): **Rozdzielanie mieszanin gazowych na drodze dyfuzji masowej. Część II.** „Separation of gas mixtures by mass diffusion. Part II.“ Chem. Engng. Progr., Philadelphia, mies., t. 47, Nr 3, marz. 51, s. 111; A 4; 12 str., 3 rys., 5 wyk., 3 tab., 7 poz. bibl. — (Dok. artykułu. Chem. Engng. Progr. 47, (1951), 51). Omówiono rozdzielanie izotopów, oraz oddzielenie wodoru, np. z gazów koksowniczych; podano szereg równań, umożliwiających obliczanie procesów, oraz pomocnicze wykresy. Porównano otrzymane równania z wynikami doświadczalnymi Maiera.

223xW 541.18.043:66.067.1 L1 — 5,52

Fuhrmeister Ch. Jr (Oliver United Filters Inc. New York, New York): **Usprawnianie filtracji i szybkości filtrowania.** „Improving filtration and filtration rates“. Chem. Engng. Prog., Philadelphia, mies., t. 47, Nr 11, list., 51, s. 550; A 4; 5 str., 12 fot., 8 rys., 6 wyk. — Omówienie fizycznych i chemicznych warunków wpływających na szybkość filtracji oraz mechanicznej obróbki surowki filtracyjnej. W oparciu o rezultaty ruchowe rozpatrzono wpływ następujących czynników na filtrację: temperatury surowki filtracyjnej, gęstości surowki, jej lepkość, wielkość zmieszanych cząstek, pH środowiska. Uwzględniono również wpływ oddzielania cząstek b. drobnych, znacznie pomocniczych środków filtracji oraz działanie zasilaczy mechanicznych.

224xW 546.41-31.07:66.046.4:600.48:664.1.038.24 L1 — 5,52

Daniels R. M. Cotton R. H. (Holly Sugar Corp, Colorado Springs, Colo). **Wypalanie defekacyjnego szlamu wapiennego.** „Reburning of defecation lime cake. Industr. Engng. Chem., Easton, Pa, mies., t. 43, Nr 3, marz. 51, s. 624, A4; 3,5 str., 1 rys., 7 tab., 2 poz. bibl. — Regeneracja wapna przez wypalanie szlamu defekacyjnego posiada wielkie znaczenie wobec olbrzymich ilości kamienia wapiennego, zużywanego w cukrownictwie. Podana metoda (instalacja półtechniczna i fabryczna do regeneracji wapna) jest zastosowaniem pionowego pieca grabiowego (typu Herreshofa). Otrzymane wapno ma ziarno  $\phi < 0,074$  mm i dobrej wzg. bardzo dobrej jakości.

225xW 546.41-31.07:66.046.4 L1 — 5,52

Cunningham W. A. (The University of Austin, Tex). **Podstawy procesu wypalania wapna.** „Fundamentals of lime burning“. Industr. Engng. Chem., Easton, Pa, mies., t. 43, Nr 3, marz. 51, s. 635; A 4; 3 str., 2 rys., 4 wyk., 9 poz. bibl. — Zasadnicze wytyczne (teoretyczne i praktyczne) procesu wypalania wapna. Wysoką zawartość CaO w produkcie warunkują (oprócz jakości surowca) równomierność kawałków kamienia wap., odpowiednia temperatura i czas wypalania, zależne od stosowanego pieca. Podano wykresy (czas wypalania — temperatura i czas wypal. — wielkość brył) oraz pogładowe schematy struktury wapna dobrze wypalonego i przepalonego.

226xW 66.074.511 L1 — 5,52

Pigford R. L. Pyle C. (E. J. du Pont de Nemours et Co, Wilmington, Del). **Charakterystyka wydajności aparatury absorpcyjnej typu rozpryskowego.** „Performance characteristics of spray-type absorption equipment“. Industr. Engng. Chem., Easton, Pa, mies., t. 43, Nr 7, lip. 51, s. 1649, A 4; str., 2 fot., 5 rys., 10 wyk., 5 tab., 29 poz. bibl. — Badano szybkość przenikania masy i szybkość płynów, uzyskiwane w skrubkach przy zastosowaniu handlowych typów dyszek rozpryskujących w procesach: absorpcji amoniaku, desorpcji tlenu i nawilżania powietrza. Proces zachodzi najszybciej przy dyszkach, a przenikanie masy jest proporcjonalne do ilości rozpryskiwanej cieczy, może być zwiększone przez zmniejszenie wymiarów kropeł. Podano szereg wyników ułatwiających projektowanie.

227xW 662.766.082.2 L1 — 5,52

Reppe W. (Badische Anilin u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen). **Chemia i technika ciśnieniowych reakcji acetylenu.** „Chemie und Technik der Acetylen-Druck-Reaktion“. Chem. Ing. Technik, Frankfurt a/M., 2 tyg., t. 22, Nr 13/14; 4 dip. 50, s. 273., A 4; 11 str., 16 fot., 12 rys., 19 wyk., 2 tab., 7 poz. bibl. — Podano wyniki badań nad rozkładem acetyleny pod ciśnieniem. Badania te były wstępem do właściwych prac, związanych, zwłaszcza w skali fabrycznej, ze znacznym niebezpieczeństwem wybuchu. (Dotychczas w większości państw istniał zakaz prowadzenia reakcji chemicznych z acetylenem pod ciśnieniem). Badano rozkład czystego acetyleny w zależności od ciśnienia i temperatury, a następnie ciśnienia rozkładowe mieszanin acetyleny z różnymi gazami (para wodna, wodór, azot, metan, etylen, tlenek węgla). Omówiono środki ochronne, pozwalające na bezpieczną pracę z acetylenem pod ciśnieniem w skali laboratoryjnej, półtechnicznej i fabrycznej (specjalne wentyle zwrotne, filtry, wypełnienia, specjalne sprężarki). Zupełne zabezpieczenie od wybuchu jest częstokroć niemożliwe, jednak rozkład nie powinien przybierać formy detonacji.

## IX. A. Aparatura laboratoryjna

228xW 66.02:662.98:621.394.641 L1 — 5,52

Stage H. (Köln-Niehl) Proste urządzenie do sterowania ogrzewania kolumn laboratoryjnych. „Einfache Vorrichtung zur Steuerung der Heizung von Laboratoriumskolonnen“. Chem.-Ing.-Techn., Heidelberg, 2-tyg., t. 22, Nr 17, wrześ. 50, s. 374. A 4; 1,5 str., 4 rys., 4 poz. bibl. — Opisano urządzenia, za pomocą którego przy użyciu przekaźnika prądowego można samoczynnie regulować ogrzewanie kolumn laboratoryjnych.

229xG 542.48:547.426.1:547.39 L1 — 5,53

Pika L. (Hradec Kralove, CSR). Laboratoryjny aparat do destylacji gliceryny i kwasów tłuszczowych. „Appareil de laboratoire pour la distillation de la glycérine et des acides gras“. Ing. Chim., Bruksela, kwart., t. 33, Nr 184 czerw. 51, s. 110. B 5; 2 str., 1 rys. — Szczegółowy opis aparatury do destylacji ciągłej z parą wodną, pod zmniejszonym ciśnieniem, z dokładnym dozowaniem pary przegrzanej (wody) oraz gliceryny wzgl. kwasu tłuszczowego.

230xW 531.754.4:543.86.542.3 L1 — 5,52

Lipkin M. R., Mills I. W., Martin C. C., (Sun Oil Company, Norwood and Marcus Hook, Pa). Piknometry do olejów. „Pycnometers for oils“. Anal. Chem., Easton, Pa, mies., 2 tab., 4 poz. bibl. — Zwymiarowane rysunki oraz opis 2 typów piknometrów do oznaczania gęstości olejów. Jeden z opisanych piknometrów dostosowany jest specjalnie do pomiarów gęstości w różnych temperaturach.

## IX. B. Aparatura pomiarowa

231xW 546.262.3:545.728:658.263 L1 — 5,52

Przyrząd do wykrywania tlenku węgla. „Carbon monoxide detector“. Chem. Age, London, tyg., t. 62, Nr 1608; 6 maj 50, s. 676; A5; 0,5 str. — Przyrząd zawiera komórkę z nadmanganianem srebra osadczym na tlenku cynku, CO zostaje utlenione na CO<sub>2</sub>, a ciepło reakcji, zamienione na energię elektryczną, mierzy się w miliwoltach. Instrument pozwala mierzyć minimalne ilości tlenku węgla w atmosferze.

232xW 545.310.3:545.371-5 L1 — 5,52

Perle G. A. (Leeds a. Northrup Company, Philadelphia, Pa). Reagowanie elektrody szklanej na pH. „pH response of glass electrodes“. Anal. Chem., Easton, Pa, t. 21, Nr 5, maj 49, s. 559; A4; 3,5 str., 1 rys., 5 tab., 8 poz. bibl. — Podana wyniki badania szybkości reagowania elektrod szklanych, wykonanych z różnego rodzaju szkła, na zmiany pH przy przeniesieniu elektrody z jednego buforu do drugiego oraz na zmiany pH w roztworach niebuforowych.

233xW 542.77 L1 — 5,52

Dickens F. (Courtauld Institute of Biochemistry, London): Kalibrowanie objętości aparatów ze standardowymi szlifami, specjalnie manometrów Warburga. „Volume calibration of apparatus with standard ground joints, especially Warburg manometers“. Biochem. J., London, t. 48, Nr 4, kw. 51, s. 385; B5; 1,5 str., 1 rys., 4 poz. bibl. — Opisano nową, dogodną metodę kalibrowania manometrów Warburga, o ile posiadają standardowe szlify. Podano przykład obliczeń, oraz określono dokładność metody.

234xG 536.532:545.37 L1 — 5,52

Meyer G. Franken J. W.: Uproszczona metoda kalibracji termopar. „A simplified method for the calibration

tion of thermoelements“ Rec. Trav. chim. Pays Bas, Amsterdam, mies., t. 69, Nr 3, marz. 50, s. 515; B5; 5 str., 1 wykr., 1 tab., 2 poz. bibl. — Metoda kalibracji za pomocą wzorcowych substancji oraz metoda potencjometryczna obarczone są błędem z powodu nieuwzględnienia nieregularności w skali temperaturowej miliwoltomierze. Modyfikacja metody potencjometrycznej, polegające na zastąpieniu elektrody standardowej termoparą Pt, Pt 10% Rh, umieszczoną w parze gotującej się wody.

## IX. C. Aparatura fabryczna

235xW 667.166.005 L1 — 5,52

Kent W. R. (Passaic N. J.): Polewarki, walce do powlekania, zespoły do zdwijania w jednej operacji oraz zdwijarki. „Spreaders, rollcoaters combining and doubling machines. „India Rubber World, New York, mies., t. 122, Nr 3, czerw. 50, s. 295; A4, 4,5 str., 16 rys. — Rozwój urządzeń i modyfikacja różnych czynności przemysłu powlekania i impregnacji tkanin są możliwe dzięki przyswojeniu nowoczesnych metod techniki chemicznej, włókienniczej, ogrzewania i wentylacji oraz konstrukcji maszyn. Wyjaśniono różne czynności i urządzenia tego przemysłu, przedstawiając na szkicach zasadę ich działania oraz przytaczając asortyment produktów, które można na nich utrzymać.

236xW 614.8:66.071.8 L1 — 5,52

McCare L. C.: Zanieczyszczenie atmosfery. „Atmospheric pollution“. Industr. Engng. Chem., Easton, Pa., mies., t. 43, Nr 7, lip. 51, s. 105, A; 1,5 str., 1 fot., 1 rys., 7 poz. bibl. — Zastosowanie kombinowanego zespołu: dysza Venturi z natryskiem wodnym-cyklon, do usuwania pyłów lub mgły z gazów, dało w praktyce przemysłowej doskonałe wyniki. Omówiono i podano ogólną charakterystykę kilku takich aparatów: do usuwania dymów kw. fosforowego w zakładach fosforowych, do regeneracji etanolaminy z gazów odleciowych, do usuwania mgły kw. siarkowego i mgły smoły w zakładach koksowniczych.

237xW 678.053.2/7:662.98 L1 — 5,52

Geiringer P. L. American Hydrotherm Corp. New York, N. Y.: Ogrzewanie i chłodzenie pras i kalandrów pracujących w wysokich temperaturach. „Fluid heating and high — temperature cooling for calenders and presses“. India Rubber World, New York, mies., t. 122, Nr 4, lip. 50, s. 429; A4; 3 str., 5 rys., 1 tab. — Wykazano, że obiegowe ogrzewanie cieczami ma dużą przewagę nad ogrzewaniem parowym ze względu na większą równomierność uzyskiwanych temperatur przy grzaniu płyt i walców, jak również ze względu na znacznie korzystniejszą wydajność cieplną i dogodną regulację. Ogrzewanie cieczami daje szeroki zakres temperatur. Podano schematy urządzeń grzejno-chłodzących.

## IX. D. Materiały konstrukcyjne

238xW 66.02 L1 — 5,52

Materiały konstrukcyjne w przemyśle chemicznym. „Material of construction in the chemical industry“. Chem. a. Industry, London, tyg., Nr 4; 27 stycz. 51, s. 61, A4; 7 str. — Skrót kilkunastu prac referatowych, dotyczących materiałów konstrukcyjnych w przemyśle chemicznym: a) materiały ceramiczne, cement, cementy specjalne; b) drewno i mineralne mat. izolacyjne; c) metale żelazne (stal, stale ognioodporne, żeliwo i żelazokrzem); d) metale nieżelazne (glin, miedź, cyna, ołów i ich stopy); e) plastyki i guma; f) szkło, kwarc, węgiel, grafit. Zasadnicze własności i przykłady w budowie aparatury chem.

239xW 668.14.018.821.86:66.02:669.686 L1 — 5,52

Wakefield J. E. **Metalizacja: jak się ją wykonuje w aparatach przemysłu chemicznego.** „Metallizing: how they put it to work in chemical plants“. Chem. Engng., New York, mies., t. 56, Nr 7, lip. 49, s. 96, A4; 2 str., 3 fot. — Opisano: 1) pokrywanie natryskowe stali nierdzewną zbiornika żelaznego o pojemności 6.300 funtów dla zakładu przerabiającego tłuszcz zwierzęcy oraz drugiego równie dużego zbiornika dla

fabryki syntetycznego kauczuku. Wydajność metalizatora natryskowego wynosiła 21 funtów, godz; grubość nałożonej i wykończony warstwy — 0,005 cala; 2) pokrywanie cyną zbiornika magazynowego na alkohol. Trudność stanowiło otrzymanie warstwy zwartej, nieporowatej. Opisano wstępne oczyszczanie powierzchni, nakładanie podkładu (0,0015—0,002 cala stali węglowej) i cynowanie; 3) metalizację kurków. We wszystkich tych przypadkach metalizacja daje znaczną oszczędność kosztów i czasu.

Niniejszy Przegląd Bibliograficzny zawiera jedynie część analiz dokumentacyjnych publikacji z zakresu chemii. Pełna dokumentacja ukazuje się w postaci kart dokumentacyjnych wydawanych przez Centralny Instytut Dokumentacji Naukowo-Technicznej (Warszawa, Ligocka 8). — CIDNT przyjmuje prenumerę kart dokumentacyjnych, która może obejmować zarówno całą dokumentację naukowo-techniczną, jak i oddzielne jej działy lub poszczególne zagadnienia i tematy techniczne. Cena karty dokumentacyjnej wynosi w prenumeracie 10 groszy.

CIDNT wykonuje (za zwrotem kosztów) fotokopie i mikrofilmy publikacji objętych zarówno przeglądem bibliograficznym jak i kartami dokumentacyjnymi.

#### **Kurs dla Inżynierów i Techników pracujących w ruchu organizowany przez Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego.**

Całkowity Kurs obejmuje następujące części:

1. Technikę pomiarów ruchowych
2. Gospodarkę cieplną
3. Urządzenia wentylacyjne
4. Gospodarkę wodną
5. Matematykę stosowaną

Zarówno poziom skryptów jak ich staranne przygotowanie, zaopatrzenie w szereg rysunków, wykresów i tablic oraz estetyczna szata zewnętrzna sprawiają, że każdy uczestnik Kursu poza aktualnym dokształcaniem ma również możliwość dokompletowania swej technicznej biblioteki książkami z dziedzin nie objętych dotychczas polskimi wydawnictwami.

Koszt całkowity Kursu wynosi zł. 240. — płatne ratami. Skrypt z Techniki Pomiarów Ruchowych jest już rozesłany uczestnikom zgłoszonym. Obecnie przystępujemy do rozsyłania części II tj. Gospodarki Ciepłej.

Ponieważ napływająca korespondencja z terenu wykazuje stale rosnące zainteresowanie Kursem, dla umożliwienia korzystania z niego jak największej liczbie kandydatów, zwiększyliśmy liczbę uczestników i prosimy o kierowanie dalszych zgłoszeń pod adresem:

Redakcja „Przemysłu Chemicznego“ Warszawa — ul. Mysia 3.

## INŻYNIEROWIE I TECHNICY!

36 tysięcy absolwentów wyższych i średnich szkół technicznych kończy w roku bieżącym swe studia, aby jako młodzi inżynierowie i technicy stanąć w naszych szeregach do pracy produkcyjnej dla realizacji Planu 6-letniego.

Naszym obowiązkiem jest otoczyć ich serdeczną koleżeńską opieką, dbać o właściwy przydział pracy zapewniający pełne wykorzystanie ich wiadomości, możliwości stałego podnoszenia kwalifikacji dla jak najszybszego przejścia do pracy samodzielnej.

Wciągajcie młode kadry techniczne do pracy w kołach zakładowych NOT i w stowarzyszeniach branżowych.

## E R R A T A

W artykule T. Hoblera „Metoda sumowania oporów przenikania masy w dwu fazach, przy dyfuzji jednego składnika w obecności składników obojętnych“.

Str.	Szpalta	Wiersz	Zamiast	Winno być
226	lewa	20 od dołu	„m”	m’
226	prawa	18 „	$\frac{DC}{s}$	$\frac{DC}{s} a$
226	„	19 „	$\frac{DP}{s RT}$	$\frac{DP}{s RT} a$
228	„	4 od góry	$y_A^* = A x_A p$	$y_A^* = A x_A^p$
230	„	15 „	$x_{A1}$ i $x_{A2}$ oraz między $x_{A2}$ a $x_{A2}$	$x_{A1}$ i $x_{A21}$ oraz między $x_{A2}$ a $x_{A22}$
232	lewa	2 „	$\neq H_y \text{ const}$	$H_y \neq \text{const}$
232	prawa	16 „	$p_{A2} = r_{A2} P = 0,176$	$p_{A2} = r_{A2} P = 0,1 \cdot 760$
232	„	20 „	$\Delta\pi_{A1}$	$\Delta\pi_{A2}$
233	lewa	12 „	wymiar: kmol/m <sup>3</sup>	kmol/m <sup>2</sup> godz, kmol, m <sup>3</sup>
233	prawa	37 „	skreślić: kmol A/kmol	
233	„	44 „	kmol i/kmol	kmol A/kmol
233	„	52 „	kmol A/kmol	kmol i/kmol
233	„	55 „	kmol A/kmol	kmol A/kmol i
234	lewa	3—4 „	$H_p = \frac{Y_A^*}{X_A}$	$H_Y = \frac{Y_A^*}{X_A}$
234	„	5—6 „	$H_y = \frac{P_A^*}{C_A}$	$H_p = \frac{P_A^*}{C_A}$

W doniesieniu tymczasowym J. Wolfa str. 272 tytuł powinien brzmieć: „Synteza p-nitrofenonu“.



# PAŃSTWOWE WYDAWNICTWA TECHNICZNE

Książki z dziedziny chemii i przemysłu chemicznego

- Brodski A.: Chemia fizyczna, tłum. z ros. W. Tomassi, tom II — Termodynamika chemiczna, część I — 1951, str. 115, zł 8.—, część 2 — 1951, str. 132, zł 8.—
- Chemia i technika (Komitet Redakcyjny pod przewodnictwem W. Świętosławskiego), tom V — Współczesne problemy inżynierii chemicznej, 1950, str. 784, zł 42.—, tom VI — Witaminy i hormony, 1950, str. 407, zł 50.—, tom VII — Związki wielkocząsteczkowe, 1950, str. 250, zł 16.80, tom VIII — Nowoczesne metody przerobu węgla, 1950, str. 472, zł 33.—, tom IX — Nowoczesne kierunki w chemii barwników, 1951, str. 403, zł 28.—, tom X — Osiągnięcia i problemy współczesnej chemii i technologii, 1951, str. 195, zł 10.50.
- Głogoczowski J.: Hel w gazach ziemnych, 1951, str. 12, zł 2.50.
- Ginzburg P.: Wskazówki dla obsługujących aparaturę syntezy amoniaku, tłum. z ros. J. Gosiewski, 1951, str. 108, zł 8.—.
- Karrer P.: Chemia organiczna, tom I, część I — Związki o funkcji jednowartościowej, tłum. zbiorowe z niem., 1951, str. 207, zł 20.—
- Klonowski Z.: Nowoczesne metody technologii lakierów, 1951, str. 212, zł 15.—.
- Korenman I.: Ilościowa mikroanaliza chemiczna, tłum. z ros. Z. Łosian, 1952, str. 372, zł 49. —.
- Kuster F.: Logarytmiczne tablice analityczne, tłum. z niem. Z. Januskiewicz i W. Riedl, 1952, str. 254, zł 34.— (w oprawie).
- Landau St.: Zarys technologii gliceryny, 1952, str. 147, zł 16. —.
- Lehman G.: Pomiarы stężenia jonów wodorowych, tłum. z niem. Z. B., 1951, str. 191, zł 18.50.
- Macierewicz Z.: Reakcje chemiczne związków organicznych w świetle elektronowej teorii wiązań (wg wykładów z lat 1946/47 i 1948/49 na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniw. Warsz.), 1951, str. 125, zł 30.—.
- Mazur M.: Suszenie podczerwienią w przemyśle chemicznym, 1951, str. 44, zł 5.—.
- Pajewski K.: Technologia i technika malarsko-lakierownicza, tom I — Barwidła, wyd. II, 1951, str. 224, zł 20.—.
- Poradnik koksochemika (praca zbiorowa pod redakcją T. Kozłowskiego), tom I (Dział ogólny. Dział technologiczny, część I — Koksownictwo), 1951, str. 640, zł 100.—, tom II, zeszyt I (Dział technologiczny, część II — Gazownictwo), 1951, str. 300, zł 45.—.
- Riedl R.: Urządzenia i ruch gazowni, tłum. z czeskiego L. Obidowicz i J. Czaplicka, 1952, str. 588, zł 80.—.
- Selektywna rafinacja i odparafinowanie olejów smarowych (zleceniodawca: Ministerstwo Górnictwa), 1951, str. 61, zł 16.—.
- Siekowanow S.: Krótki zarys procesu karbonizacji przy produkcji sody kalcyonowanej, tłum. z ros. I. Płoński, 1951, str. 81, zł 18. —.
- Smiałowski M., Foryst J.: Korozja metali i jej skutki, 1951, str. 37, zł 1.50.
- Struszyński M.: Analiza ilościowa i techniczna, tom II, wyd. II, 1952, str. 370, zł 51.—.
- Szenker R.: Ważniejsze zadania technika ruchu oddziały wieżowego w wytwórni kwasu siarkowego, 1952, str. 166, zł 18.—.
- Technologia kwasu siarkowego, tom I — Prażalnia (praca zbiorowa), 1951, str. 262, zł 80.—.
- Turski J. S., Demel Cz., Gierlach J., Tarchalski B.: Barwienie barwnikami bezpośrednimi (chemia stosowana), 1952, str. 259, zł 68.—.
- Wołoszyn S.: Wykaz materiałów stosowanych do wyrobu urządzeń odpornych na korozję, 1952, str. 142, zł 14.—.
- Zawadzki J.: Technologia chemiczna nieorganiczna, część I, wyd. II, 1951, str. 418, zł 30.—.
- Zasławski Z.: Wskazówki dla obsługujących filtry w zakładach sodowych, tłum. z ros. K. Piętka, 1952, str. 50, zł 4.—.

## Prace naukowo-badawcze Głównego Instytutu Naftowego

- Chajec W.: Kontrola zamknięcia wód wglębnych metodą barwienia, 1952, str. 10, zł 3.60.
- Czajkowska J.: Badanie ilów, 1952, str. 17, zł 8.50.
- Kuropieska J.: Próby odparafinowania eleju za pomocą dwuchlorostanu w zastosowaniu do surowców przerabianych w kraju. Mosierski H.: Kwasy i ługi odpadkowe z rafinacji produktów naftowych. Szwed Wł.: Środki zwilżające, pieniące i emulgujące z przetworów naftowych, 1952, str. 36, zł 16.40.
- Lubicz Sulimirski S., Strzetelski J.: Doświadczalny geochemiczny pomiar powierzchniowy z zastosowaniem oznacznika bitumicznego i gazowego. Szura T.: Oznaczania lekkich węglowodorów w zastosowaniu do poszukiwań złóż naftowych, 1951, str. 16, zł 4.—.
- Stec A.: Propan i butan w polskich gazach ziemnych, 1952, str. 18, zł 5.10.

## Książki z dziedziny przetwórstwa paliw naturalnych.

- Mielnikowa B.: Paliwa płynne i silnikowe, wyd. II, 1951, str. 316, zł 23.—.
- Roga B., Wnękowska L.: Analiza paliw stałych, 1952, str. 495, zł 90.—.
- Tabela polecająca oleje, smary i paliwa do samochodów, motocykli i ciągników, instrukcja Centrali Produktów Naftowych, 1951, str. 17, zł 2.40.
- Wilk Z.: Gaz ziemny, 1952, str. 654, zł 105.—
- Woysław G., Jagodziński Z.: Technika i gospodarka smarownicza w przemyśle, 1951, str. 380, zł 50. —. Do nabycia w księgarniach technicznych Domu Książki.

Do nabycia w księgarniach technicznych  
Domu Książki