

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (32) IX

NR 2

LUTY 1953

TREŚĆ:

	Str.		Str.
N. Niesiolowski — Bilans wykonania trzech lat Planu 6-letniego w przemyśle chemicznym	47	J. Michałowska — Kauczuk poliizobutylenowy	79
S. Weychert — Otrzymywanie dwutlenku siarki z siarczanu wapnia na drodze ogniowej	50	St. Wydrzycki i Cz. Szczotarski — O dojrzałości wiskozy i metodach jej oznaczania	82
Fr. Nadachowski — Uwagi o wyłożeniu pieca obrotowego do produkcji siarki i cementu z anhydrytu	55	A. Ziabicki — Modyfikowane poliamidy	87
H. Nerle — Pyrogeny w płynach iniekcyjnych	62	W. Hennel — Projektowanie laboratoriów chemicznych II	93
K. Zakrzewski — Suszenie plazmy	65	BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO-BADAWCZYCH MPCHEM	
A. Swinarski i W. Smulek — Analityczne oznaczanie kwaśnego pirofosforanu sodowego	70	W. Celler, Z. Płaczek i St. Ciborowski — Badania nad strukturą kapilarną kontaktów i nośników	97
R. Sierbin — Sulfonowanie benzenu	72	ZE ŚWIATA	101
K. Bendisz — Oddzielanie cieczy o niskiej lepkości od substancji wysokolepkich	76	KRONIKA	103
		PRZEGLĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII	

Nowy adres Redakcji

Warszawa — ul. Foksal 18
tel. 8-58-02



ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

	Стр.		Page
М. Неселовский — Итоги первых трех лет шестилетнего плана в химической промышленности	47	Analysis of the First Three Years of 6-Years Plan in Chemical Industry — by M. Niesłowski	47
С. Вейхерт — Получение двуокиси серы из сульфата кальция термическим методом	50	Preparation of Sulphur Dioxide from Calcium Sulphates in Thermic Process — by S. Weychert	50
Фр. Надаховский — О футеровке вращающейся печи для производства серной кислоты и цемента из ангидрита	55	Observations on the Rotary Kilns Lining in Production of Sulphuric Acid and Cement Clinker from Anhydrite — by Fr. Nadachowski	55
Г. Нерло — Пирогенные вещества в инъекционных растворах	62	Pyrogens in Injection Solutions — by H. Nerlo	62
К. Закжевский — Сушение плазмы	65	Drying of Plasma — by K. Zakrzewski	65
А. Свинарский и В. Смулэк — Аналитическое определение кислого пирогенфосфата натрия	70	Determination of Sodium Dihydrogen Pyrophosphate — by A. Swinarski and W. Smulek	70
Р. Сербин — Сульфирование бензола	72	Sulphonation of Benzene — by R. Sierbin	72
К. Бендиш — Разделение жидкости отличающейся небольшой вязкостью и очень вязких смолистых веществ	76	Separation of Liquids of Low Viscosity from Resinous Substances of High Viscosity — by K. Bendisz	76
Я. Михаловская — Полиизобутиленовый каучук	79	Polyisobutylene Rubber — by J. Michałowska	79
Ст. Выджицкий и Ч. Щотарский — О зрелости вискозы и методах ее получения	82	Viscose Maturity and Methods of its Determining — by St. Wydrzycki and Cz. Szczotarski	82
А. Зябицкий — Модифицированные полиамиды	87	Modified Polyamides — by A. Ziabicki	87
В. Геннель — Проектирование химических лабораторий II	93	Designing of Chemical Laboratories, part II — by W. Hennel	93
БЮЛЛЕТЕНЬ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ЦЕНТРОВ МИНИСТЕРСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ		BULLETIN OF RESEARCH CENTRES OF THE MINISTRY OF CHEMICAL INDUSTRY	
В. Целлер, З. Плачек и Ст. Циборовский — Исследования капиллярной структуры контактов и носителей	97	Investigation of Capillary Structure of Catalysts and their Carriers — by W. Celler, Z. Placzek and St. Ciborowski	97
ЗА РУБЕЖОМ	101	FROM THE WORLD	101
ХРОНИКА	103	CHRONICLE	103
БИБЛИОГРАФИЯ.		BIBLIOGRAPHY	

Наш новый адрес

Redakcja Czasopisma
PRZEMYSŁ CHEMICZNY
Warszawa — Foksal 18

Our new address

Redakcja Czasopisma
PRZEMYSŁ CHEMICZNY
Warszawa — Foksal 18

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

Cena numeru 9— zł.

Zamówienia na prenumeratę oraz wpłaty przyjmują wszystkie urzędy pocztowe i listonosze.

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. Ołaszek Adam, inż. Głowacka Maria.

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Foksal 18, tel. 8.58.02 Redaktor Naczelny inż. F. Wajngot.

Administracja: Warszawa, ul. Czackiego 3/5, tel. 8.95.10.

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

Podpisano do druku 24. II. 53 r. Druk ukończ. 27. II. 53 r. Obj. 4 ark. Nakład 2500 + 50 egz. Papier druk. sat.

V kl. A1 60 g. Zakł. Graf. RSW „Presa“, Warszawa, Smolna 12. Zam. 3300. 4-B-12931

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROK (32) IX

LUTY 1953

Nr 2

Bilans wykonania trzech lat Planu 6-letniego w przemyśle chemicznym

M. Niesiołowski

Zakończenie roku 1952 oznacza w polityczno-gospodarczym życiu Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej przebiecie połowy czasokresu przeznaczzonego na realizację wielkich zadań, jakie wytyczyła przed narodem polskim ustawa z dnia 21 lipca 1950 r. o 6-letnim Planie rozwoju gospodarczego i budowy podstaw socjalizmu. Ustawa ta ustalając wspaniałe drogi rozwoju gospodarczego naszego kraju specjalnie doniosłą rolę wyznaczyła przemysłowi chemicznemu.

Znajomość tych olbrzymich zadań, jakie winien osiągnąć przemysł chemiczny w ramach ogólnego rozwoju gospodarki narodowej naszego państwa w Planie 6-letnim, wzbudza uzasadnione zainteresowanie w jakim stopniu zadania te zostały zrealizowane na półmetku tego wielkiego planu. Warto więc pokusić się o zrobienie krótkiego bilansu osiągnięć i niedociągnięć przemysłu chemicznego w okresie 3 pierwszych lat Planu 6-letniego.

W okresie lat 1950—1952 przemysł chemiczny wykonał z poważną nadwyżką ustawowe zadania wyznaczone dla tego okresu w Planie 6-letnim w całokształcie produkcji globalnej mierzonej wartością cen niezmiennych. Ponadplanowa produkcja wykonana w tym okresie wynosiła przeszło 11%.

Co oznacza to osiągnięcie w stosunku do założonej w Planie 6-letnim dynamiki rozwojowej przemysłu chemicznego w porównaniu z rokiem 1949 stanowiącym start do jego realizacji? Odpowiedź na to pytanie dają następujące wskaźniki wzrostu produkcji, liczone w stosunku do wartości produkcji z roku 1949 przyjętej na — 100.

Rok	Wskaźnik wzrostu produkcji w porównaniu z rokiem 1949
1949	100
1950	128,7
1951	164,0
1952	203,2

Jak ogólnie wiadomo przewidziany dla roku 1955 wskaźnik wzrostu produkcji według zadań Planu 6-letniego wynosi dla przemysłu chemicznego 340%. W porównaniu z osiągniętym po trzech latach realizacji tego planu wskaźnikiem wzrostu, wynoszącym 203%, stanowi to wykonanie ca 60% zadań Planu 6-letniego przy czasokresie realizacji wynoszącym połowę a więc 50%.

Te niewątpliwie pozytywne osiągnięcia przemysłu chemicznego nie rozkładają się jednak równomiernie na poszczególne branże tego przemysłu, co obrazuje następujące zestawienie:

Nazwa przemysłu	% wykonania 3 lat Planu 6-letniego	Wzrost produkcji w stosunku do 1949 roku
Przem. Budowy Zakładów Chemicznych	154,3%	212,2%
Przem. Farb i Lakierów	114,1%	373,0%
„ Syntezy Chem.	114,4%	188,7%
„ Papierniczy	111,2%	144,4%
„ Włókien Sztucz.	109,4%	159,6%
„ Farmaceutyczny	108,4%	369,2%
„ Gazów Technicz.	109,4%	167,2%
„ Nieorganiczny	104,4%	138,9%
„ Gumowy	103,0%	215,5%
„ Barwników i Półpr.	100,5%	201,6%
„ Kwasu Siarkowego i Naw. Fosforowych		183,0%

Przytoczone liczby wykazują, iż zadań trzech lat Planu 6-letniego nie wykonał jedynie przemysł kwasu siarkowego i nawozów fosforowych. Zestawienie powyższe obrazuje ponadto fakt dosyć znacznej rozpiętości w dynamice rozwojowej poszczególnych branż przemysłu chemicznego. Największy wzrost produkcji w stosunku do roku 1949, bo przeszło trzy i półkrotny, wykazują przemysły: farmaceutyczny oraz farb i lakierów. Przeszło dwukrotny wzrost produkcji osiągnęły przemysły: gumowy, budowy zakładów chemicznych oraz barwników i półproduktów. Do podwojenia swej produkcji zbliżyły się przemysły: syntezy chemicznej oraz kwasu siarkowego i nawozów fosforowych. Najmniejszy wskaźnik rozwojowy wykazuje przemysł nieorganiczny.

Te poważne osiągnięcia przemysłu chemicznego w pierwszych trzech latach Planu 6-letniego mierzone wzrostem jego produkcji zostały zrealizowane:

- Przez budowę i uruchomienie nowych zakładów np: fabryki kwasu siarkowego w Wizowie opartej o surowiec krajowy tj. gipsy i anhydryty, kilku oddziałów produkcyjnych w budującym się wielkim kombinacie chemicznym w Oświęcimiu, fabryki włókien syntetycznych w Gorzowie itp.
- Przez rozbudowę istniejących zakładów, ich modernizację, intensyfikację produkcji oraz powiększenie zdolności produkcyjnej wielu urządzeń na skutek usunięcia wąskich przekrojów.
- Przez uruchomienie produkcji szeregu zupełnie nowych wyrobów uprzednio nie wytwarzanych względnie nie produkowanych na drodze syntetycznej. Należą do nich: fenol, tłoczywa mocznikowe, cykloheksanol, liczne półprodukty organiczne, kilkanaście nowych barwników, kilkadziesiąt nowych odczynników chemicznych, szereg wartościowych leków jak np. kwas fenylloctowy i jego amid-sulfatiazol, ATB,

chloromycetyna, rubrozil, polocaina, PAS, arhenall itp. Dużymi osiągnięciami w tej dziedzinie są: uruchomienie produkcji celulozy wiskozowej, włókna szklanego, szeregu nowych wymiarów i rodzajów opon traktorowych i samochodowych, licznych artykułów technicznych gumowych, różnego rodzaju wartościowych lakierów i emalii itp.

d) Przez przejście w wielu zakładach na pracę dwu lub trzymianową względnie ruch ciągły.

e) Przez zwiększenie wydajności pracy i ruch racjonalizatorski

Mimo tych niewątpliwie pozytywnych osiągnięć w dziedzinie całokształtu produkcji chemicznej stwierdzić trzeba, iż przemysł chemiczny nie wykonał swych zadań w szeregu podstawowych wyrobów, które w okresie pierwszych trzech lat Planu 6-letniego wykazują nieraz niedobory w stosunku do ustawowych zadań tego okresu.

Warto wobec tego zrobić krótką analizę stopnia realizacji zadań Planu 6-letniego w okresie pierwszych 3 lat tego planu w stosunku do potrzeb gospodarki narodowej.

Precyzując zadania przemysłu chemicznego wobec tych potrzeb stwierdzić należy, iż w najogólniejszych zarysach do zadań tych należy:

1. Produkcja podstawowych wyrobów stanowiących następnie bazę surowcową dla licznych działów przemysłu chemicznego oraz innych gałęzi przemysłu.

2. Zaopatrzenie rolnictwa w nawozy sztuczne i środki ochrony roślin.

3. Zaopatrzenie kraju w niezbędne środki lecznicze.

4. Zaopatrzenie przemysłu włókienniczego, dziewiarskiego i garbarskiego w barwniki, garbniki i włókna sztuczne.

5. Zaopatrzenie przemysłu, budownictwa i rynku konsumpcyjnego w artykuły techniczne oraz farby, lakiery itp.

6. Zaopatrzenie trakcji kołowej w ogumienie i materiały pędne.

7. Zaopatrzenie przemysłu przetwórczego oraz rynku konsumpcyjnego w wyroby gotowe itp.

Wykonanie powyższych zadań przemysłu chemicznego w stosunku do potrzeb gospodarki narodowej według założeń Planu 6-letniego przedstawia się na poszczególnych odcinkach w sposób poniżej omówiony:

1. Wykonanie planu produkcji wyrobów podstawowych o charakterze surowcowym oraz dynamikę wzrostu produkcji w pierwszych 3 latach Planu 6-letniego obrazują następujące liczby:

Nazwa wyrobu	% wykonania 3 lat Planu 6-letniego	Wskaźniki wzrostu pro- dukcji w r. 1952 w stosunku do roku 1949 (= 100)
Amoniak syntetycz	110,4	152,2
Kwas azotowy tech.	117,6	173,5
Art. tech. azotowe	135,3	210,7
Karbid surowy	96,1	108,3
Chlor surowy	94,2	112,5
Soda surowa	98,6	135,6
Soda kalcynowana	—	140,6
i inne węglany	98,3	—
Soda kaustyczna	97,4	130,4
Formalina	87,4	230,4
Celuloza ogółem	100,5	136,2

Wymieniając tych kilkanaście ważniejszych wyrobów spośród poważnej ich liczby, wspomnieć jeszcze należy o regeneracji, którego produkcja w pierwszych trzech latach Planu 6-letniego została wykonana w 234,7% i zaoszczędziła tym samym gospodarce narodowej znaczne ilości drogiego, importowanego kuczuku. Produkcja tego artykułu w roku 1949 jeszcze nie istniała. Warto w tym miejscu zwrócić jeszcze uwagę na silną dynamikę wzrostu produkcji niektórych wyrobów np amoniaku, artykułów azotowych, kwasu azotowego, formaliny itp.

2. Stopień wykonania zadań 3 lat Planu 6-letniego w dziedzinie zaopatrzenia rolnictwa w nawozy sztuczne i środki ochrony roślin obrazują następujące liczby:

Nazwa wyrobu	% wykonania 3 lat Planu 6-letniego	Wskaźnik wzrostu pro- dukcji 1952 r. w stosunku do 1949 r.
Nawozy azotowe w N ₂	97,5	107,4 x)
Azotniak	96,1	102,6% x)
Saletrzak	92,5	102,2% x)
Saletra wapniowa	108,6	263,7%
Nawozy fosforowe w P ₂ O ₅	75,5	130,7
Superfosfat	67,6	110,2
Supertomasyna	108,4	368,6
Środki ochrony roślin	117,7	349,3

x) Poziom roku 1951.

Przytoczone dane wskazują na niewykonanie przez przemysł chemiczny przewidzianych w pierwszych 3 latach Planu 6-letniego ilości nawozów sztucznych. Ponadto w dziedzinie tej występuje bardzo niewielki na ogół przyrost produkcji w stosunku do roku 1949. Korzystnie natomiast przedstawia się wypełnienie przez przemysł chemiczny swych zadań wobec rolnictwa na odcinku zaopatrzenia w środki ochrony roślin. Zadania planowe zostały znacznie przekroczone a wzrost produkcji w stosunku do 1949 r. jest 3,5-krotny. Dodać należy, że w produkcji środków owadobójczych przemysł chemiczny produkuje coraz większą ilość wysokowartościowych środków kontaktowych. W poszczególnych latach udział środków wysokowartościowych wynosił:

w r. 1950 — 31%
1951 — 33,5%
1952 — 37,7%

3. Na odcinku zaopatrzenia kraju w środki lecznicze przemysł chemiczny poważnie przekroczył zadania wynikające z Planu 6-letniego na okres 3 pierwszych lat.

Wynika to z następujących danych, dotyczących kilku najważniejszych leków względnie grup wyrobów leczniczych:

Nazwa wyrobu	% wykonania 3 lat Planu 6-letniego	Wskaźniki wzrostu pro- dukcji 1952 r. w stosunku do r. 1949
Środki lecznicze ogółem	158,7	518,7
Penicylina	286,3	705,0 x)
Sulfamidy	134,5	—
Pochodne kw. salicylowego	195,7	—

W roku 1949 produkcji penicyliny jeszcze nie było, wobec czego wskaźnik obliczono w stosunku do r. 1950.

Wśród poważnych osiągnięć przemysłu farmaceutycznego na podkreślenie zasługuje uruchomienie w roku 1950 produkcji penicyliny bezpostaciowej i silne przekroczenie zadań odnośnego okresu Planu 6-letniego. Niemniej dużym sukcesem jest uruchomienie pod koniec 1952 roku produkcji penicyliny krystalicznej. Dodać jeszcze należy, że przemysł farmaceutyczny z roku na rok zwiększa w stosunku do ogólnej swojej produkcji wskaźnik udziału własnej syntezy. W roku 1952 udział jej wynosił już blisko 50% (49,1). W roku 1953 przewidziany jest dalszy poważny wzrost procentowego udziału własnej syntezy.

4. Zaopatrzenie przemysłu włókienniczego, dziewiarskiego i skórzanego w artykuły produkowane przez przemysł chemiczny przedstawiało się w stosunku do zadań pierwszych 3 lat Planu 6-letniego w sposób następujący:

Nazwa wyrobu	% wykonania 3 lat Planu 6-letniego	Wskaźnik wzrostu pro- dukcji w roku 1952 w porów- naniu z rokiem 1949
Barwniki ogółem	93,3	146,3 %
Garbniki syntetyczne	121,4	240,8 %x)
Przędza sztucznego jedw.	100,0	132,2 %
Włókna cięte	108,1	135,4 %
Steelon (polan)	100,8	988,8 %

x) poziom 1951 r.

Jak na to wskazują przytoczone dane, przemysł chemiczny poza barwnikami wypełnił na ogół swe zadania wobec potrzeb gospodarki narodowej w grupie omawianych tu artykułów. Zwraca uwagę niezwykle wysoka dynamika wzrostu produkcji przędzy syntetycznej typu steelon oraz garbników syntetycznych, które zastępują częściowo drogi import garbników naturalnych i syntetycznych.

Ujemnym wynikiem w tej grupie artykułów jest niewykonanie zadań w niektórych asortymentach barwników szlachetniejszych np. kadziowych i zasadowych.

5. Wykonanie przez przemysł chemiczny zadań Planu 6-letniego w dziedzinie niektórych artykułów technicznych kształtowało się w latach 1950—52 w sposób zobrazowany poniżej przytoczonymi liczbami.

Nazwa wyrobu	% wykonania 3 lat Planu 6-letniego	Wskaźniki wzrostu pro- dukcji w roku 1952 w stosunku do roku 1949
Elektrody węglowe	104,7	166,2
Tworzywa sztuczne	107,3	403,6
Wyroby lakiernicze ogółem	121,1	224,8
Art. techniczne gumowe	147,0	—
Tlen sprężony	102,1	176,6
Acetylen	117,6	192,2

Na odcinku wyszczególnionych tu przykładowo różnego rodzaju artykułów technicznych oraz licznych nie wymienionych, przemysł chemiczny pomyślnie wykonał zadania pierwszych 3 lat Planu 6-letniego wykazując niezwykle silną dynamikę wzrostu produkcji i zaspokajając w tej dziedzinie potrzeby różnych gałęzi gospodarki narodowej w zakresie ustalonym przez Plan 6-letni.

6. Stopień wykonania zadań planowych na odcinku zaopatrzenia gospodarki transportowej w ogumienie i paliwa syntetyczne uwidacznia następujące zestawienie:

Nazwa wyrobu	% wykonania 3 lat Planu 6-letniego	Wskaźnik wzrostu pro- dukcji w roku 1952 w stosunku do roku 1949
Benzyna z syntyny	64,1	x/
Ogumienie trakcyjne kołowej	89,6	184,5

*) produkcja uruchomiona w r. 1951

Mimo poważnego wzrostu produkcji opon i dętek oraz uruchomienia nowej dziedziny produkcji tj. paliw syntetycznych, przemysł chemiczny nie wykonał w pełni swych zadań na odcinku zaopatrzenia transportu w ogumienie i paliwa syntetyczne.

7. W grupie wyrobów przeznaczonych dla rynku konsumpcyjnego oraz przemysłu przetwórczego przemysł chemiczny wywiązał się na ogół pomyślnie z zadań ustalonych na tym odcinku dla pierwszych 3 lat Planu 6-letniego, co obrazują następujące dane:

Nazwa wyrobu	% wykonania 3 lat Planu 6-letniego	Wskaźniki wzrostu pro- dukcji w roku 1952 w stosunku do roku 1949
Papier ogółem	110,3	131,7
W tym:		
papier gazetowy	93,7	113,1
papier drukowy	125,8	138,6
papier piśmienny	111,7	136,5
bibułka ogółem	119,8	147,1
Obuwie gumowe ogółem	129,2	

Z uwagi na masowość produkcji wyszczególnionych wyrobów, dynamikę wzrostu poziomu produkcji w roku 1952 w stosunku do 1949 również należy tu ocenić jako wynik pomyślny. Do ujemnych faktów zaliczyć natomiast należy nie zawsze odpowiednią jakość obuwia gumowego.

Jak wynika z tego krótkiego przeglądu osiągnięć i uchybień przemysłu chemicznego w okresie pierwszej połowy Planu 6-letniego, stwierdzić można bezsporny fakt olbrzymiego, bo przeszło dwukrotnego wzrostu poziomu produkcji, przekraczającego dosyć znacznie zadania planowe, które nie należały do łatwych. Mimo tych niewątpliwie dużych osiągnięć ujawniły się jednak również dosyć poważne uchybienia, wyrażające się w niedoborze produkcji niektórych ważnych wyrobów w stosunku do Planu 6-letniego.

Różne były przyczyny niewykonania wszystkich zadań planowych przez przemysł chemiczny. Był więc cały szereg przyczyn natury obiektywnej, jak pewne opóźnienia w uruchomieniu nowych inwestycji, wyłączenia energetyczne, czy też częściowe trudności surowcowe. Ale do poważnych przyczyn należała również nie zawsze stojąca na odpowiednim poziomie praca tak zakładów produkcyjnych jako też i administracji przemysłu na wszystkich szczeblach.

Uchybienia te przejawiały się:

- W braku odpowiedniej opieki nad maszynami i urządzeniami fabrycznymi przez niestosowanie remontów zapobiegawczych, niestaranną często konserwację, niestaranną obsługę maszyn itd. co doprowadzało do awarii.
- W nieprzestrzeganiu obowiązujących reżimów technologicznych i właściwych dla danego procesu parametrów.

- c) W źle funkcjonującym niekiedy aparacie zaopatrzenia, który jak się zdarzało, nie dość operatywnie starał się o zaopatrzenie swego zakładu w materiały i surowce, co doprowadzało do przerw produkcyjnych.
- d) W nadmiernym zużywaniu surowców deficytowych, co w konsekwencji obniżało wysokość uzyskanej produkcji.
- e) W produkowaniu wyrobów nieodpowiedniej jakości oraz znacznej ilości braków i odpadów.

Niedociągnięcia te oraz szereg innych były w dużej mierze wynikiem istniejących błędów organizacyjnych oraz braku dostatecznej ilości kadr fachowych i niedoszkalanía kadr posiadanych. Dla zabezpieczenia pełnej realizacji ustalonych planów należy dążyć do jak najsprawniejszej organizacji pracy na zakładach produkcyjnych, intensywnie starać się o uzupełnienie brakujących kadr, doszkalać fachowo załogi fabryczne, walczyć o dalsze zwiększenie wydajności pracy, otoczyć staranną opieką maszyny i urządzenia produkcyjne, przestrzegać istniejących reżimów technologicznych, wprowadzać je w zakładach, które ich jeszcze nie posiadają, walczyć o oszczędności surowcowe i materiałowe oraz o odpowiednią jakość wyrobów. Ponadto należy rozwijać i otoczyć troskliwą opieką ruch racjonalizatorski oraz wynalazczości pracowniczej. Stosując powyższe środki należy dążyć do jak najbardziej rytmicznego wykonywania planów produkcji w oparciu o pełne stosowanie i udoskonalenie systemu planowania wewnątrzzakładowego. Załogi zakładów powinny znać swoje dzienne i dekadowe plany produkcji a realizacja ich powinna być kontrolowana dla każdej zmiany, doby i dekady. Mobilizację załóg fabrycznych do walki o pomyślną realizację ustalonych planów przez stałe i konsekwentne stosowanie wymienionych środków należy prowadzić w

ściśłym powiązaniu i z pomocą Komitetów Zakładowych Partii oraz Rad Zakładowych. Bardzo cenne doświadczenia w tym względzie dały wyniki konferencji partyjno-technicznej w Zakładach Azotowych im. Feliksa Dzierżyńskiego w Tarnowie.*)

Wielkie znaczenie, jakie dla gospodarki narodowej mają wyroby wytwarzane przez przemysł chemiczny, zobowiązuje załogi zakładów chemicznych, ich personel inżynierjno-techniczny oraz całą administrację przemysłu chemicznego do intensywnej walki o pełną realizację planów produkcji, odpowiednią jakość wyrobów oraz jak najdalej posuniętą ekonomikę wytwarzania. Stale rosnące potrzeby kraju na odcinku coraz to nowych artykułów chemicznych winny mobilizować instytuty chemiczne do jak najszybszego opracowywania metod produkcji nowych wyrobów oraz udoskonalania metod produkcyjnych dla artykułów już produkowanych.

Wszyscy pracownicy przemysłu chemicznego powinni wiedzieć i pamiętać, że plan produkcji przemysłu chemicznego na rok 1953 kształtuje się na poziomie przekraczającym zadania Planu 6-letniego wyznaczone na rok 1954. Ogólną ambicją powinno być pełne wykonanie wyznaczonych zadań. Umożliwi to przedterminowe wykonanie Planu 6-letniego. Już w chwili obecnej wyraźnie zarysowuje się fakt, iż przemysł chemiczny powinien zrealizować sumę zadań Planu 6-letniego z poważną nadwyżką. Wykonanie tych trudnych zadań gwarantuje nam wszechstronna pomoc Związku Radzieckiego oraz bratnich krajów demokracji ludowej. Ostateczną gwarancją musi być jednak dalszy twórczy entuzjazm ludzi przemysłu chemicznego.

*) Ludwik Drożdż, Uwagi o konferencji partyjno-technicznej w Zakładach im. F. Dzierżyńskiego w Tarnowie. Nowe Drogi, nr 12, str. 134—143 i Przemysł Chemiczny 31 (IX), 42 (1953)

Otrzymywanie dwutlenku siarki z siarczanu wapnia na drodze ogniowej*)

S. Weychert

Scharakteryzowano rozwój metod rozkładu siarczanu wapnia, który doprowadził do opartego na podstawach teoretycznych pozytywnego rozwiązania procesu przez rozkład w piecu obrotowym i jednocześnie otrzymywanie obok dwutlenku siarki klinkru cementowego. Względy technologiczne wymagają obecności środka redukującego (koks) oraz składników kwaśnych (głina, piasek, łupek itp.), jak również stosowania wysokich temperatur w strefie spiekania pieca obrotowego. Omówiono sposoby zapobiegania stąpieniu się materiału w piecu przez regulację szybkości redukcji i szybkości dalszego rozkładu. Regulację tę osiągamy wyzyskując następujące czynniki: ilość środka redukującego, atmosfera pieca, rozkład temperatur w piecu. Podano pewne wytyczne dla dalszych badań nad udoskonalaniem procesu, jak badanie stopnia i równomierności przemiatu, wpływ tempa przechodzenia materiału przez piec, a przede wszystkim — dokładne zbadanie mechanizmu procesu piecowego w skali technicznej.

Дана характеристика развития методов распада сульфата кальция, которое привело к положительному теоретически обоснованному решению распада во вращательной печи с одновременным получением двуокиси серы и цементного клинкера. В связи с технологическим ходом процесса необходимо наличие восстановительного средства (кокс) и кислых компонентов (глина, песок, сланцы и т. д.), как и применение в спекающей зоне вращательной печи высокой температуры. Рассмотрены способы благодаря которым возможно регулированием скорости восстановительной реакции и скорости дальнейшего распада избежать расплавления материала в печи. Регулирование это возможно при помощи следующих факторов: количество восстановительного средства, атмосфера печи и распределение температуры в ней. Даны некоторые указания важные для дальнейших исследований усовершенствования процесса, как степень и равномерность перемола, влияние темпа передвижения материала в печи и самое главное — точное исследование механизма печного процесса в техническом масштабе.

*) Referat wygłoszony na konferencji „Surowce mineralne Polski“ w r. 1951.

The methods of calcium sulphate decomposition which led to a successful solution of the process (based on theoretical principles) consisting in decomposition in rotary kiln with simultaneous obtaining of cement clinker beside sulphur dioxide have been described. The technology requires the presence of reducing agent (coke) and acid components (clay, sand, shale etc.), as well as the application of high temperature in the sintering zone of the kiln. The means to prevent the melting of material in the kiln by regulating: (1) the speed of reduction, (2) farther decomposition of material have been discussed. The regulation is obtained by changing the factors as follows: the quantity of reducing agent, the atmosphere of the kiln and the disposition of the temperature in the kiln. Some hints for farther research to improve the process, as: investigation of the degree and uniformity of grinding material, of the influence of time of movement of material through the kiln and above all the thorough investigation of the mechanism of the kiln process on technical scale have been given.

Znane są trzy zasadnicze drogi, na których starano się znaleźć rozwiązanie problemu wykorzystania siarki zawartej w naturalnych siarczanach wapniowych.

Jedna z tych dróg polega na przeróbce siarczanu wapnia na siarczan amonu przez działanie amoniaku i dwutlenku węgla, druga — na redukcji siarczanu wapnia do siarczku i dalszym przerobie siarczku wapniowego znanymi sposobami na siarkowodór i siarkę; wreszcie droga trzecia obejmuje znaczną liczbę różnych koncepcji rozkładu siarczanu wapnia w procesach ogniowych z wydzieleniem dwutlenku siarki, który można dalej przerabiać normalnymi metodami na kwas siarkowy.

Trzeba podkreślić, że każdy z tych sposobów może poszczycić się udanymi rozwiązaniami, które w pewnych okolicznościach technicznych i gospodarczych były realizowane na skalę przemysłową w ciągu krótszych lub dłuższych okresów czasu. Jednak ani pierwsza ani druga z wymienionych metod nie znalazły takiego technicznego rozwiązania, które by zapewniło możliwość powszechnego ich stosowania; w rzeczywistości były one realizowane ale tylko w pewnych nader szczególnych okolicznościach.

Metody rozkładu siarczanu wapnia z wydzieleniem dwutlenku siarki na drodze ogniowej przeszły trudną i bardzo długą drogę wielu nieudanych i bardzo rozmaitych prób. W dzisiejszym jednak stanie rzeczy posiadamy w zupełności wystarczające podstawy dla stanowczego stwierdzenia, że z tej grupy metod przynajmniej jeden ze sposobów, a mianowicie rozkład siarczanu wapnia z jednoczesnym otrzymywaniem klinkru cementowego, stał się całkowicie realnym rozwiązaniem omawianego problemu. Dowodzi tego fakt istnienia co najmniej paru fabryk prowadzących już od wielu lat produkcję opartą na tej metodzie oraz fakt budowania i uruchamiania obecnie coraz to nowych fabryk w ten sposób pracujących i to w krajach kapitalistycznych, które zaczęły odczuwać brak surowców dotychczas stosowanych w produkcji kwasu siarkowego.

Do czynnej w latach międzywojennych fabryki w Leverkusen, do pracującej w okresie wojny fabryki w Wolfen, do czynnych od długiego już czasu fabryk w Anglii i Francji, dochodzą obecnie na zachodzie coraz to nowe fabryki budowane lub już czynne w Anglii, Niemczech, Francji. Jakkolwiek brak konkretnych danych liczbowych, w jakim tempie wzrasta produkcja otrzymywanego tą metodą kwasu siarkowego, można ocenić jakościowo, że wzrost ten musi być duży i niewątpliwie coraz szybszy. Wniosek, który nasuwa taki rozwój sytuacji jest ten, że najwidoczniej znaleziono zadowalające rozwiązanie techniczne procesu, które już przy pierwszych sygnałach braku dotychczasowych surowców siarkowych stało się również realne gospodarczo. Widocznie więc warunki ekonomiczne procesu też nie są tak niekorzystne, jak to do niedawna sądzono, uważając tę metodę produkcji kwasu siarkowego jedynie za metodę wojenną, metodę krajów pozbawionych innych surowców siarkowych.

Z drugiej strony wnioski takie znajdują się w dość wyraźnej sprzeczności z dochodzącymi nas czasem z zagranicy wiadomościami o trudnościach, jakie następcza w ruchu ten istotnie niezwykle trudny proces technologiczny.

Informacje o tych trudnościach mogą zrodzić nieraz całkowicie niesłuszne, sprzeczne z faktami przypuszczenie, że realizacja techniczna otrzymywania w jednym procesie dwutlenku siarki i klinkru cementowego jest do tej pory w ogóle problematyczna. Dlatego chciałbym bliżej rozpatrzyć genezę tych trudności, środki, które posłużyły do ich opanowania oraz kierunki, w jakich należy szukać dalszego doskonalenia metody.

O tym, że proces rozkładu siarczanu wapnia nie przebiega łatwo, świadczy długa historia wielu prób jego urzeczywistnienia, prób, które przez bardzo długi czas nie dawały pozytywnych wyników. Nie będę starał się przedstawić historycznego rozwoju całości zagadnienia, ale chcę zwrócić uwagę na te momenty z prac dawniejszych, w których przejawiały się trudności procesu.

Praktyczne próby przeprowadzenia rozkładu siarczanu wapnia wyprzedziły znacznie prace teoretyczne nad tym zagadnieniem. Można je podzielić na 3 wyraźne grupy. Pierwsza najmniej liczna grupa obejmuje próby przeprowadzenia tego procesu, przynajmniej w założeniu, wyłącznie drogą działania wysokich temperatur. Należy tu zanotować niemieckie próby z r. 1915, gdy usiłowano rozłożyć gips w piecu szybowym ogrzewanym gazem generatorowym. Rozkład nie przebiegał jednak do końca, a trudności ruchowe były tak duże, że musiano pracy zaniechać.

Drugą grupę (nader liczną) stanowią próby, w których usiłowano wydzielić dwutlenek siarki przez ogrzewanie gipsu lub anhydrytu z różnymi dodatkami począwszy od soli kuchennej a kończąc na pirytach i boksytach. Stosowane dodatki niejednokrotnie były tak dobierane, aby jako pozostałość otrzymać materiały o własnościach hydraulicznych nadające się na zaprawy. Stosowane temperatury były różne, niekiedy tak wysokie, że osiągnęto stopienie materiału. Literatura podaje górną granicę osiągniętych temperatur 1500° a nawet 1600° C. Ogólnie biorąc, wydawało się, że przebieg procesu był o wiele łatwiejszy niż w przypadku czysto termicznego rozkładu. Tym tłumaczyć należy wielką liczbę i różnorodność tych prób, z których pierwsze prowadzono już w r. 1858.

I na tej jednak drodze praktycznego rozwiązania nie znaleziono. Literatura nie zawsze podaje istotne powody niepowodzeń. Ze znalezionych informacji można wywnioskować, że z reguły występowały trudności w doprowadzeniu rozkładu do końca, niejednokrotnie przyczyną niepowodzeń mogło być znaczne rozcieńczenie otrzymanego dwutlenku siarki, ale powszechnie — i to chciałbym podkreślić — powtarzały się wielkie trudności utrzymywania ciągłości ruchu. Prace te zresztą nie do-

chodziły z reguły do stadium skali naprawdę technicznej.

Do trzeciej najważniejszej grupy sposobów rozkładu siarczanu wapniowego zaliczyć te wszystkie próby, czy nawet już może metody, w których obok działania wysokiej temperatury zastosowano jednocześnie środki redukujące.

Omawiając tę grupę muszę jednak wspomnieć najpierw o metodach, których celem nie było wydzielenie dwutlenku siarki lecz otrzymanie siarczku wapnia. Z proponowanych sposobów polegających na prażeniu gipsu i anhydrytu z koksem lub innymi środkami redukującymi bądź w retortach, bądź w piecach obrotowych została z powodzeniem i na dużą skalę fabryczną zrealizowana w Niemczech w okresie pierwszej wojny światowej metoda, w której redukcję siarczanu wapniowego prowadzono w piecu obrotowym w temp. około 1100°C . Trzeba podkreślić, że jak się okazało redukcja CaSO_4 przebiega w tych warunkach łatwo, a cały proces daje się stosunkowo dobrze opanować.

Bez porównania większe trudności napotymano, gdy na tej lub podobnych drogach chciano uzyskać wydzielenie dwutlenku siarki. Mamy tu do zanotowania szereg patentów, ale także i konkretnych prób nawet w skali technicznej, które zakończyły się niepowodzeniem. Próbowano zastosować działanie wysokiej temperatury i redukcji ogrzewając gips z koksem w generatorach z rusztem obrotowym. Jedna z prób tego typu była prowadzona w swoim czasie w kraju. Patenty niemieckie mówią także o zastosowaniu do tego celu pieców obrotowych. Były robione również próby, oparte na pewnych wskazaniach teoretycznych, ogrzewania w piecach mieszaniny o określonych stosunkach siarczanu wapniowego z oddzielnie przygotowanym siarczkiem wapnia, ale i one nie miały powodzenia. Ogólnie biorąc, trudności napotymane polegały znowu na pozostawianiu w wypalonym materiale niejednokrotnie znacznych ilości CaS i CaSO_4 , na niewielkim stężeniu dwutlenku siarki w gazach i na trudnościach ruchowych.

W grupie sposobów posługujących się redukcją oddzielne miejsce przypada metodom stosującym jednocześnie działanie wysokiej temperatury, redukcji oraz specjalnych dodatków, przede wszystkim krzemionki i tlenków glinu i żelaza. Koncepcja dodawania tych tlenków wynika z obserwacji, że na ogół ułatwiają one znacznie rozkład siarczanu wapniowego, przy czym z reguły łączono ją z koncepcją ekonomiczną dobierania dodatków w taki sposób, ażeby otrzymać jako pozostałość zaprawę hydrauliczną. Poczynając od r. 1860 możemy zanotować długi szereg prób tego rodzaju i liczne patenty. Proces usiłowano prowadzić z wymienionymi poprzednio dodatkami w temperaturach, w których nie osiągnano stapiania się mieszaniny, bądź też właśnie doprowadzając ją do stopienia. Aparaturę stosowano różną; były próby użycia pieców szybowych pracujących bądź na płynną szlakę, bądź na materiał tylko wypalony. Mamy do zanotowania próbę (jedną ze starszych) użycia nawet pieca elektrycznego; najważniejszą jednak rolę odegrało zastosowanie do tego procesu pieców obrotowych.

Do końca pierwszej wojny światowej i ta złożona koncepcja rozkładania siarczanu wapniowego nie dała pozytywnych wyników. Trudności były podobne, jak w poprzednio omówionych sposobach, a więc pozostawianie siarczku i nierozłożonego siarczanu w wypalonym materiale, zbyt rozcieńczone gazy, trudności utrzymania ciągłości ruchu.

Należy stwierdzić, że do końca pierwszej wojny światowej trwające przez blisko 60 lat niemal wyłącznie empiryczne usiłowania zrealizowania procesu rozkładu gipsu czy anhydrytu z wydzieleniem SO_2 , usiłowania prowadzone (jak w Niemczech w czasie I wojny światowej) wprost przebojem nie znajdowały pozytywnego rozwiązania. Charakter napotykaných trudności doprowadził wreszcie do przeświadczenia, że empiryczne próby ich pokonania nie mają szans powodzenia. Dziś stwierdzamy z pewnością, że dopiero poznanie zasadniczych teoretycznych podstaw procesu umożliwiło pierwszą techniczną realizację na skalę fabryczną dokonaną w Leverkusen po pierwszej wojnie światowej. I właśnie fabryka w Leverkusen była pierwszym sygnałem, a może nawet już dowodem, że proces może być technicznie rozwiązany.

Stwierdzając na wstępie mojego referatu fakt, że proces rozkładu siarczanu wapnia z wydzieleniem SO_2 i uzyskaniem klinkru cementowego znalazł już dziś pełne praktyczne rozwiązanie techniczne, dając następnie przegląd wariantów tego procesu w okresach początkowych i wymieniając napotymane zasadnicze trudności, nie będę omawiał szczegółowo ewolucji, jakiej uległo zagadnienie od Leverkusen do Wolfen i Wizowa.

Chciałbym natomiast przedstawić pokrótce teoretyczne wiadomości o procesie — wiadomości, które były podstawą powstania koncepcji umożliwiających opanowanie trudności procesu, a następnie chciałbym spróbować, ustalić jakich danych brak nam jeszcze do dalszego doskonalenia dzisiejszych rozwiązań technicznych, bądź znalezienia nowych dróg.

Ogólnie wiadomo, że termiczny rozkład siarczanu wapniowego wymaga wysokich temperatur; liczbowe ujęcie uzyskano dopiero po wyznaczeniu prężności rozkładowych dla CaSO_4 . Okazało się wtedy, że w porównaniu z węglanem wapniowym dla osiągnięcia analogicznych prężności rozkładowych należy zastosować w przypadku CaSO_4 temperatury o około 600°C wyższe. Ten fakt wyjaśnił jedną z głównych przyczyn wielkich trudności w osiągnięciu całkowitego rozkładu CaSO_4 na drodze czysto termicznej, a jednocześnie wskazał, że na tej drodze trudno liczyć na powodzenie.

Dodatkowo trzeba zaznaczyć, że w pracach laboratoryjnych nad dysocjacją CaSO_4 obserwowano w pewnych warunkach poważne zmniejszanie się i tak niewielkich prężności rozkładowych wtedy, gdy preparat siarczanu wapnia poddawany ogrzewaniu był już w znacznym stopniu rozłożony.

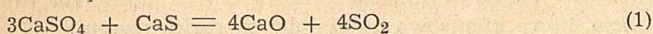
Poznanie tych zjawisk odegrało doniosłą rolę w ukształtowaniu teorii procesów typu *ciasto stałe = ciasto stałe + gaz*. Zjawisko zmniejszania się prężności rozkładowych jest również bardzo ważne z technicznego punktu widzenia (gdyż potęguje ono trudności uzyskania całkowitego rozkładu, a ma swoje źródło (jak stwierdzono w obszernych pracach Zawadzkiego, Bretsznajdera i innych) w mechanizmie procesów tworzenia się nowej fazy stałej w zetknięciu z inną fazą stałą poprzednio istniejącą).

Badania układów złożonych z CaSO_4 i różnych tlenków, jak np. SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , wykazały, że ogrzewając takie mieszaniny osiąga się w tych samych temperaturach ciśnienia znacznie wyższe niż w przypadku ogrzewania czystego CaSO_4 . Ten fakt jest też przyczyną, że rozkład CaSO_4 ogrzewanego w mieszaninie z tlenkami przebiega zwłaszcza w początkowych stadiach o wiele szybciej. Jednak bliższe badania dowiodły, że układy takie bynajmniej nie są jednorodnienne, uzyskiwane ciśnienia zależą od składu fazy stałej i zmniejszają się

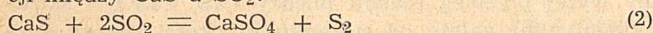
szybko wraz z wyczerpywaniem się CaSO_4 w mieszaninie; odpowiednio spada też szybkość rozkładu, a zawartość CaSO_4 w pozostałości zmierza asymptotycznie do pewnych wielkości niemal stałych zależnych od warunków doświadczenia. Stąd wynika konieczność stosowania w praktyce — dla osiągnięcia całkowitego rozkładu — o wiele wyższych temperatur niż można byłoby oczekiwać na podstawie znajomości prężności rozkładowych.

Poznanie zespołu tych faktów wyjaśniło, dlaczego jest również trudno doprowadzić do końca rozkład siarczuanu wapniowego ogrzewanego w mieszaninie z różnymi tlenkami, który w zasadzie przebiega o wiele łatwiej niż rozkład siarczuanu czystego.

Niezwykle ważne momenty wniosło zbadanie przebiegu redukcji CaSO_4 oraz układów, które się w tym przypadku tworzą. Przede wszystkim stwierdzono, że jeżeli redukcję prowadzić w temperaturach powyżej 600°C , to produktem jej nie jest CaSO_3 lecz tylko CaS . Jest to związane z faktem przechodzenia w tych temperaturach siarczynu wapniowego w układ $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$. Stwierdzono następnie, że powstające wskutek częściowej redukcji siarczuanu wapnia układy złożone z CaS i CaSO_4 reagują w myśl równania:



i wykazują znacznie wyższe prężności rozkładowe niż czysty CaSO_4 . Temperatury, w których uzyskuje się podobne prężności rozkładowe, są dla układu $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$ o około 300°C niższe niż dla czystego CaSO_4 . W warunkach równowagi faza gazowa składa się z SO_2 i S_2 pozostających ze sobą w określonym stosunku i wykazujących określoną prężność sumaryczną. Występująca w fazie gazowej siarka powstaje w wyniku reakcji między CaS a SO_2 :



W warunkach procesów technicznych tej równowagi oczywiście nie osiągamy między innymi i z tego powodu, że w obecności tlenu siarka powstająca w reakcji między CaS a SO_2 utlenia się do SO_2 .

Wyższe prężności rozkładowe układu $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$ w porównaniu z czystym siarczaniem wapniowym są przyczyną, że rozkład mieszanin powstałych przez częściową redukcję siarczuanu wapnia przebiega o wiele łatwiej. Doprowadzenie jednak procesu do końca wymaga zachowania odpowiedniego stosunku między CaS a CaSO_4 zależnego od warunków procesu, a w szczególności, co jest bardzo ważne, od stosunku szybkości różnych reakcji, przede wszystkim obu poprzednio wymienionych.

Jeżeli rozkład częściowo zredukowanego siarczuanu wapnia prowadzić w obecności różnych tlenków, to wpływ tych dodatków wyraża się przede wszystkim w znacznym zwiększeniu szybkości reakcji między CaS a CaSO_4 , która prowadzi jednak w tym przypadku już nie do CaO , lecz z reguły do związków między CaO a dodanymi tlenkami.

Większe szybkości reakcji oraz niewątpliwe występowanie przynajmniej przejściowo jeszcze wyższych prężności rozkładowych są teoretycznym uzasadnieniem *technologicznej celowości* prowadzenia rozkładu siarczuanu wapniowego przez zastosowanie redukcji i dodatek tlenków, czyli tak zwaną metodą klinkrową.

Oczywiście dobranie tych dodatków tak, ażeby w pozostałości otrzymać klinkier cementu portlandzkiego, jest dodatkową bardzo cenną korzyścią ekonomiczną.

Pomyślne przeprowadzenie rozkładu do końca wymaga odpowiedniego dawkowania środków redukujących. Je-

żeli proces prowadzimy w piecu obrotowym, będzie to polegało na dobraniu odpowiedniego stosunku między siarczaniem wapnia a koksem dodawanym do namiaru ładowanego do pieca. Liczyć się należy jednak również z oddziaływaniem gazów spalinowych na reagujący materiał; o ile będziemy pracowali z nadmiarem powietrza, tlen z gazów spalinowych może wypalać koks przeznaczony do redukcji siarczuanu; pracując w atmosferze zawierającej tlenek węgla musielibyśmy dodatkowo uwzględnić jego redukujące działanie.

Dotychczas posiadane wiadomości teoretyczne o procesie interpretuje się w ten sposób, że pozostawanie w wypalonym materiale siarczku jest wynikiem zbyt daleko posuniętej redukcji, na skutek której nie znalazł on odpowiedniej ilości siarczuanu do przereagowania. Odwrotnie, pozostawanie w wypalonym materiale większych ilości nierozłożonego CaSO_4 może być skutkiem zbyt małej dawki środka redukującego lub skutkiem przedwczesnego wypalania się koksu kosztem tlenu z gazów spalinowych przy pracy w atmosferze utleniającej. Z tego powodu odpowiednie dawkowanie środków redukujących, tj. koksu dodawanego do siarczuanu wapniowego, oraz operowanie składem atmosfery są niezmiernie ważne dla prawidłowego prowadzenia procesu.

Trzeba bardzo mocno podkreślić, że skład atmosfery w piecu, a już szczególnie skład mączki surowej, muszą być ściśle utrzymywane w ustalonych granicach. Z tego też powodu powodzenie metody wymaga technicznego opanowania sposobu przygotowywania jednorodnej mączki o stałym z góry założonym składzie.

Różnego typu doświadczenia wykazują wyraźnie, że do temperatury około 900°C mamy do czynienia jedynie z redukcją siarczuanu do siarczku. Stosując do redukcji koks znajdujemy w produktach gazowych CO_2 obok CO i to tym więcej CO , w im wyższej temperaturze była prowadzona redukcja.

W temperaturach ok. 900°C dalsza wyżej wymieniona reakcja (1) między CaS i CaSO_4 praktycznie nie zachodzi. Rozpoczyna się ona dopiero w temperaturach wyższych i przebiega z szybkością zależną od rodzaju dodanych tlenków, tempa wzrostu temperatury, a także od stopnia rozdrobnienia materiału. Mechanizm reakcji przebiegającej w układzie złożonym z CaSO_4 , CaS i składników gliny może być różnie tłumaczony. Można mianowicie sądzić, że najpierw odbywa się reakcja między CaS a CaSO_4 prowadząca do wydzielania się dwutlenku siarki i CaO , który z kolei reaguje ze składnikami gliny. Pewne jednak obserwacje nasunęły przypuszczenie, że mamy tutaj do czynienia z nader złożonym procesem odbywającym się w skomplikowanym zespole faz stałych, w którym układ $\text{CaS} + \text{CaSO}_4$ reaguje jako całość ze składnikami gliny bez uprzedniego wydzielania się wolnego CaO . Na ogół dotychczas, zwłaszcza w pracach Zawadzkiego, była przyjmowana ta druga interpretacja mechanizmu procesu. Trzeba podkreślić, że zagadnienie ma duże znaczenie nie tylko teoretyczne, ale i techniczne, gdyż stanowi podstawę do ustalenia środków służących dla uregulowania szybkości poszczególnych reakcji. Natomiast od wzajemnych stosunków między szybkościami poszczególnych reakcji zależy oczywiście ostateczny wynik procesu, tj. mniej lub więcej całkowity rozkład siarczuanu wapnia.

Omówiony bieg procesu prowadzonego w piecu obrotowym doznaje czasami niezwykle poważnych zakłóceń, które mogą doprowadzić do przerwania ruchu. Polegają one na występowaniu w strefie wysokich temperatur

mas półciekłych przyklejających się do ścian pieca, hamujących przepływ materiału grożących zamknięciem przelotu. Początkowo sądzono, że przyczyną występowania tych mas jest siarczek wapnia, którego zbyt duża zawartość w materiale docierającym do strefy wysokich temperatur wywołuje topienie się materiału. Obecnie wiadomo, że w przeważającej większości przypadków topienie się występuje wtedy, gdy zbliżający się do palnika materiał zawiera zbyt dużo nierozłożonego jeszcze siarczanu wapniowego.

Jak wyżej zaznaczyłem, może to mieć miejsce w przypadku utrzymywania w piecu atmosfery utleniającej lub w przypadku zbyt małej zawartości koksu w mączce surowej. Atmosfera bardziej redukująca jest bezpieczniejsza z punktu widzenia unikania powstawania mas ciekłych, grozi jednak pozostawieniem w wypalonym klinkrze zbyt dużych ilości siarczku wapnia. Prowadzenie pieca tak, ażeby uniknąć występowania mas ciekłych a jednocześnie nie dopuścić do obecności CaS w klinkrze, jest zadaniem bardzo trudnym, nawet przy zastosowaniu dmuchaw wolfeńskich doprowadzających powietrze wtórne do dalszych części pieca z ominięciem strefy spiekania. Zadanie jest tym trudniejsze, że w procesie tym nie udało się dotąd uzyskać czynników, które by sprzyjały jego autoregulacji. Przeciwnie, krótkotrwała nawet zmiana warunków procesu wywołująca powstanie mas ciekłych wprowadza długotrwałe zakłócenia biegu procesu.

Temperatura mięknięcia materiału zmienia się dosyć znacznie wraz z postępującym rozkładem. Na ogół im wyższy jest stopień rozkładu materiału, tym śmieiej można go poddawać działaniu wyższych temperatur bez obawy stopienia. Przy prawidłowym ruchu klinkier dochodzący do strefy spiekania zawiera już tylko drobne ilości siarczczanu i może być bezpiecznie wypalany aż do spieczenia. Wynika więc stąd konieczność utrzymywania takiego rozkładu temperatur wzdłuż pieca, ażeby w każdym jego miejscu temperatura pieca była niższa od temperatury mięknięcia materiału o danym stopniu rozkładu.

Rozwiązanie tego zagadnienia wymaga w pierwszym rzędzie przeprowadzenia analizy termicznej układu $\text{CaO} - \text{CaSO}_4 - \text{CaS}$, a przynajmniej opracowania sposobów oznaczania punktów mięknięcia materiału o różnym stopniu przereagowania. Stosowaną obecnie metodą badania przebiegu procesu piecowego, polegającą na analizowaniu próbek materiału pobieranych z różnych miejsc długości pieca, należy koniecznie uzupełnić sporządzaniem dla nich wykresów analizy termicznej. Trzeba zaznaczyć, że zadanie nie jest łatwe, bo materiał w czasie badania ulega dość szybko dalszemu rozkładowi.

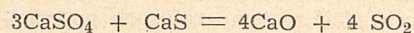
Opracowanie metod oznaczenia temperatury mięknięcia materiału o różnym stopniu przereagowania pozwoliłoby na sporządzenie wykresów zmian temperatury mięknięcia materiału z biegiem rozkładu postępującego wzdłuż pieca. Porównyując z kolei otrzymany wykres z temperaturami panującymi w poszczególnych miejscach pieca, można by ustalić położenie miejsc niebezpiecznych, a następnie przez odpowiedni rozkład temperatur w piecu wpływać na ich usunięcie.

Rozkład temperatur w piecu, odpowiedni dobór tempa przechodzenia materiału przez poszczególne strefy temperatur, stopień rozdrobnienia materiału i charakter atmosfery panującej w piecu są to czynniki, na które możemy wpływać, a od których zależą szybkości poszczególnych reakcji, a w konsekwencji prawidłowy przebieg procesu. Wpływ tych czynników na proces nie jest jeszcze całkowicie poznany. Wyżej ómówione dane teoretyczne stanowią podstawy, które dla pełniejszego zapew-

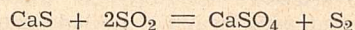
nienia ciągłości ruchu pieca muszą być dalej opracowane, zwłaszcza w odniesieniu do przebiegu reakcji w warunkach wysokich temperatur strefy spiekania pieca obrotowego.

Sporo światła na te zagadnienia rzuciły badania przeprowadzone ostatnio w Zakładzie Technologii Chemicznej Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej w ścisłej współpracy z Instytutem Chemii Ogólnej.

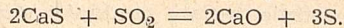
Mianowicie w szeregu doświadczeń półtechnicznych stwierdzono, że można uzyskać wystarczająco daleki rozkład siarczczanu nawet w tych przypadkach, gdy na skutek daleko posuniętej redukcji utworzyły się w pewnych miejscach pieca tak duże ilości siarczku, że do normalnej reakcji między CaS a CaSO_4 (w myśl dotychczasowych poglądów) musiałoby zabraknąć siarczczanu. Te, jak je nazywaliśmy „nadmierne“, ilości siarczku są większe niż wynikające z reakcji:



Zanikają one następnie w miarę przesuwania się materiału w stronę palnika. Być może mieliśmy tu do czynienia z wyjątkowo dużym wpływem reakcji:



nie jest jednak wykluczone, że przebiega tam inna reakcja, którą bilansowo należałoby wyrazić wzorem:



Tak czy inaczej, wykorzystanie zaobserwowanego zjawiska stwarza możliwość prowadzenia procesu w atmosferze bardziej redukującej niż to dotychczas sądzono. Okoliczność ta jest ważna, bo jak wyżej zaznaczyłem, atmosfera redukująca sprzyja unikaniu występowania mas ciekłych w piecu.

Przy okazji tych prac udało się wyjaśnić, że omawiany wyżej przebieg reakcji między CaS, CaSO_4 i składnikami gliny zależy od stosunku szybkości reakcji między CaS a CaSO_4 do szybkości dalszych reakcji przebiegających już z udziałem składników gliny. W pewnych przypadkach szybkość pierwszej z wymienionych reakcji jest większa od szybkości reakcji drugiej i wówczas można stwierdzić przejściowe powstawanie znacznych nawet ilości wolnego wapna, które z kolei dopiero wchodzi w dalsze reakcje ze składnikami gliny. Zagadnienie to jest ważne z praktycznego punktu widzenia tak dla otrzymania klinkru nie zawierającego wolno CaO, jak i dla uzyskania prawidłowego przebiegu procesu w piecu.

Dążąc do dalszego doskonalenia omawianego procesu trzeba zwrócić uwagę na podkreślony wyżej brak czynników wpływających na autoregulację jego przebiegu. Z tego powodu pierwszorzędne znaczenie ma zmniejszenie wpływu składu atmosfery na bieg procesu. Wydaje się, że istnieją realne szanse osiągnięcia tego.

Niedawno udało się nam przeprowadzić w obrotowym piecu półtechnicznym wypał klinkru w atmosferze wysoce utleniającej w stosunku do normalnie przez nas stosowanej do tego procesu, gdyż przy 1–1,5% tlenu w gazach końcowych (bez dmuchawy na piecu). Rozkład był bardzo daleko posunięty, brak CaS w produkcie i co najważniejsze i najciekawsze — materiał nie stapał się w strefie spiekania.

Istotnym sposobem opanowania procesu jest odpowiednie dobranie szybkości poszczególnych reakcji. Czynnikiem, który posiada szczególnie duży wpływ na te szybkości jest (jak się okazało z naszych doświadczeń) stopień rozdrobnienia i sposób przygotowania mączki surowej. Okazało się mianowicie, że różny stopień rozdrob-

nienia materiału wpływa nie tylko na ogólną szybkość procesu, ale przyspiesza w niejednakowy sposób reakcje redukcji i reakcje dalszego rozkładu. Osiągnięte wyniki są nader zachęcające i praca będzie w tym kierunku dalej prowadzona.

Poważną przeszkodą na drodze postępu tych prac badawczych, jak i technicznego rozwoju metody, jest nasza niedostateczna znajomość mechanizmu reakcji przebiegających w strefie najwyższych temperatur pieca obrotowego. Dlatego też w dalszych badaniach ten moment musi być specjalnie uwzględniony.

Co się tyczy odmian procesu klinkrowego prowadzonego w piecu obrotowym, chciałbym wspomnieć o możliwości zastosowania tufów jako dodatku zamiast gliny do siarczanu wapniowego. Pierwsze próby w skali półtechnicznej, które wykonaliśmy, są nader obiecujące; wydaje się przy tym, że nie będzie tu trudności z pozostawianiem potasu w klinkrze. W tych pierwszych próbach uzyskaliśmy bardzo daleko posunięte uwolnienie klinkru od potasu, który oczywiście przeszedł do pyłów, skąd może być odzyskiwany do celów nawozowych.

W przeglądzie sposobów przeprowadzenia rozkładu siarczanu wapnia wspominałem o próbach polegających na prowadzeniu procesu aż do stopienia. Faktem jest, że z prób tych właściwie nie rozwinęła się do tej pory żadna metoda. Trzeba jednak zaznaczyć, że nie prowadzono zupełnie badań teoretycznych nad tak postawionym zagad-

nieniem. Powinno ono stać się odrębnym tematem prac badawczych.

Na zakończenie mojego krótkiego referatu chciałbym dodać, że doświadczenie długiego, bo niemal 60 lat trwającego okresu początkowego prac nad rozkładem CaSO_4 , w ciągu którego brak było wyników pozytywnych, dowodzi wyraźnie, że w tym problemie nie można oprzeć postępu na czystej empirii. Doświadczenie lat następnych dowiodło, że postęp w tym zagadnieniu jest najściślej związany ze zdobywaniem i pogłębianiem teoretycznych podstaw procesu.

Nasuwa mi się w tym miejscu jeszcze jedna uwaga. Podstawy teoretyczne są pewnymi elementami, z których zazwyczaj usiłujemy dokonać syntezy koncepcji technologicznej. Otóż wobec tak niezwykle skomplikowanego procesu, jak to ma miejsce w tym przypadku, nie podobna dokonać tej syntezy w całości drogą doświadczeń nawet półtechnicznych, a tym bardziej drogą czystej dedukcji. Ostatecznym wyrazem syntezy, uwzględniającym nie tylko jakościowy, ale i ilościowy wpływ wszystkich czynników, jest jedynie eksperyment w pełnej skali fabrycznej. Z tego powodu badania teoretyczne procesu muszą w pierwszej linii uwzględnić zbadanie mechanizmu procesu odbywającego się w skali technicznej w jego dzisiejszej postaci.

W chwili obecnej jest to może najważniejszy punkt prac badawczych, które należy prowadzić.

Uwagi o wyłożeniu pieca obrotowego do produkcji kwasu siarkowego i cementu z anhydrytu

F. Nadachowski

Zakład Materiałów Ogniotrwałych Instytutu Metalurgii

Omówiono chemiczne czynniki korozyjne działające w warunkach roboczych procesu przeróbki anhydrytu w piecu obrotowym oraz podano wymagania stawiane materiałom ogniotrwałym służącym do wykładzin tego typu. Ustalono własności handlowych gatunków materiałów ogniotrwałych szamotowych i zasadowych. Przeprowadzono teoretyczną analizę wpływu fazy ciekłej klinkru cementowego na zasadowe materiały ogniotrwałe krajowej produkcji. Podano wnioski odnośnie praktycznego rozwiązania problemu w najbliższej przyszłości.

Рассмотрены химические коррозионные факторы, действующие в рабочих условиях процесса переработки ангидрита во вращающейся печи. Поданы также свойства, которыми должны отличаться огнеупорные материалы для футеровки этого типа печи. Приведены свойства коммерческих сортов шамотных и основных огнеупорных материалов. Подан теоретический анализ влияния жидкой фазы цементного клинкера на основные огнеупорные отечественные изделия. Поданы выводы касающиеся практического решения вопроса в недалеком будущем.

Chemical corrosion factors in working conditions of the process of anhydrite decomposition in rotary kiln have been discussed and the requirements put to refractories for lining of this type have been stressed. The properties of commercial brands of fireclay and basic refractories have been established. A theoretical analysis of the influence of liquid phase of cement clinker upon the basic refractories of Polish production has been given. Conclusions concerning practical solution of the problem in the near future have been discussed.

Zagadnienie przeróbki naturalnych siarczanów wapnia na kwas siarkowy i pełnowartościowy klinkier cementowy ma za sobą długą historię nieudanych prób zarówno w stadium opracowywania założeń technologicznych, jak w realizacji przemysłowej. Już sam ten fakt uwypukla wystarczająco stopień trudności, jakie należało przezwyciężyć dla uruchomienia procesu w wielkiej skali. Jedną z tych trudności stanowi problem właściwego doboru wyłożenia ogniotrwałego dla pieca obrotowego — agregatu,

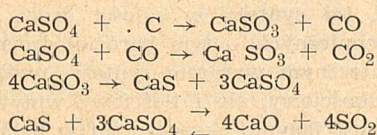
w którym zachodzą reakcje chemiczne będące podstawą omawianej metody.

Artykuł niniejszy stawia sobie za cel przedyskutowanie własności materiałów ogniotrwałych możliwych do zastosowania w specyficznych warunkach procesu oraz wysunięcie pewnych sugestii, które mogą mieć znaczenie dla zakładu w Wizowie. Uwagi poniższe nie wyczerpują jednak zapewne całości tematu, który jest rozległy i wymaga długotrwałego gromadzenia doświadczeń w skali tech-

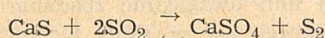
nicznej. Ponieważ autor nie jest wprowadzony w obecny stan procesu technologicznego Wizowa, ocena warunków roboczych pieca opiera się w artykule na danych ogólnych z literatury i analogiach zaczerpniętych z przemysłu cementowego.

I. Chemiczne czynniki niszczące wyłożenie

Proces przemysłowy, którego dotyczy poniższe rozważania, polega na wyprażaniu w piecu obrotowym przy temperaturze 1400 — 1500°C mieszaniny anhydrytu z gliną i węglem w takim stosunku, aby po wywiązaniu całego SO_2 skład pozostałości odpowiadał pełnowartościowemu cementowi portlandzkiemu. Chemizm procesu rozkładu CaSO_4 sprowadza się do następujących zasadniczych reakcji (według prof. Zawadzkiego):



Możliwy jest też przebieg reakcji ubocznej:



Otrzymany w ostatecznym efekcie dwutlenek siarki odprowadzony zostaje wraz ze spalinami i kierowany do dalszej przeróbki na kwas siarkowy; pozostałe po wyprażeniu wapno podlega spieczeniu z gliną lub innymi stosownymi składnikami nadawy na klinkier cementowy.

Jakie substancje chemiczne działają w tych warunkach korojuco na wyłożenie ogniotrwałe pieca?

Podstawowy surowiec (siarczan wapnia) oraz produkt pośredni (CaS) przeważają w masie reakcyjnej jedynie w przedziale niższych i średnich temperatur. W tym zakresie procesy korozyjne nie przebiegają jeszcze z dostateczną szybkością, aby wywrzeć wyraźny wpływ niszczący na kształtki ogniotrwałe. Niewątpliwie oba wymienione związki znaleźć się mogą w klinkrze także w strefie spiekania, ale w ilościach raczej drobnych nie odgrywających przez to większej roli. To samo dotyczy popiołu pozostałego po spalaniu węgla.

Dużo większe znaczenie korojuco posiada dwutlenek siarki, zarówno z uwagi na swoją reaktywność, jak i gazowy stan skupienia pozwalający na dotarcie w głąb kształtek. Ponieważ prężność rozkładowa mieszaniny $\text{CaS} + \text{CaSO}_4$ osiąga 1 atm. już w temperaturze około 1200°C, SO_2 wypełnia przeważnie atmosferę pieca w strefie podgrzewania.

Najgroźniejszym czynnikiem korojującym jest, podobnie jak w zwykłych piecach do prażenia cementu, sam klinkier. Nie stanowi on w temperaturach spiekania (sięgających 1450°C) jednorodnej fazy, ale zawiera jako zasadnicze składniki: a) stałe, wysokotopliwe krzemiany wapnia ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ i $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) oraz b) ciekły stop. W skład tego ostatniego wchodzi obok przeważającej ilości CaO (50 — 55%) i niewielkiej SiO_2 (5 — 9%) tlenki metali trójwartościowych: Al_2O_3 i Fe_2O_3 (1). Faza ciekła, zdolna do wnikania w głąb porowatych wyrobów ogniotrwałych pod działaniem sił kapilarnych, odgrywa decydującą rolę w procesach korozyjnych. Mechanizm tych procesów polega na rozkładzie obecnych w materiale minerałów z utworzeniem takich mieszanin eutektycznych, których punkt topnienia leży w zakresie temperatury roboczej. Działanie korojujące faz krystalicznych klinkru odgrywa rolę raczej podrzędną z powodu powolnego przebiegu reakcji w stanie stałym.

Ważny wpływ na przebieg procesów korozyjnych wywiera szybkość tworzenia się, grubość i trwałość ochronnego „narostu“ powstającego zwykle na powierzchni wyłożenia.

II. Wymagane własności fizyczne wyłożenia

Stopień agresywności wymienionych wyżej substancji w stosunku do poszczególnych wyrobów ogniotrwałych stanowić musi jeden z punktów wyjścia w doborze kształtek na wyłożenie pieca. Poza odpornością na korozję należy uwzględnić także inne specyficzne wymagania w stosunku do materiału ogniotrwałego wspólne dla wszystkich pieców obrotowych w cementownictwie. Są to:

1) Dość wysoka ogniotrwałość. Warunek ten nie wymaga bliższych wyjaśnień. Zrozumiałe jest, że ogniotrwałość wyłożenia musi być tego rzędu, aby wykluczała możliwość zmięknienia materiału w temperaturach roboczych, które w strefie spiekania dochodzić mogą na powierzchni kształtek do 1550°C (przy założeniu, że temperatura procesu sięga 1450°C).

2) Wysoka odporność na nagłe zmiany temperatury (tzw. „wstrząsy ciepłe“). Doniosłość tego problemu wynika już z samego charakteru konstrukcji i sposobu pracy pieca obrotowego. Wyłożenie składa się zazwyczaj z jednej tylko warstwy kształtek (klinów) długości około 20 cm, wypełniających wnętrze płaszcza z blachy stalowej bez żadnej izolacji z zewnątrz. W związku z tym różnica temperatur pomiędzy powierzchnią roboczą wyłożenia a „chłodnymi“ końcami kształtek przekraczać może 1000°C (przyjawszy zewnętrzną temperaturę płaszcza po zaokrągleniu jako 400°C). Tak wysoki gradient temperatury w przekroju podłużnym klinów wywołuje poważne naprężenia w materiale, analogiczne do naprężeń wynikających z nagłych zmian temperatury. Zmiany takie występują zresztą niezależnie od tego przy każdym obrocie pieca na skutek przesypywania się nadawy, przy czym według Spangenberg (1) temperatury „odsłoniętej“ i „zakrytej“ przez klinkier powierzchni wyłożenia wahają się cyklicznie w granicach 1550 — 1380°C. Dalsze poważne „wstrząsy ciepłe“ występują w okresach nieuniknionych w praktyce fabrycznej nieregularności w biegu pieca, głównie w strefie wlotu paliwa. Szczególnie jednak intensywne niszczenie wymurówki, w postaci charakterystycznego odpryskiwania szczytów cegieł, zachodzi przy czasowych przestojach połączonych z wygaszaniem pieca. Problemowi temu poświęcił obszernie studium Kraus (2) dowodząc, że najbardziej szkodliwy jest efekt nagłego ochłodzenia cegieł wyłożenia. Ochłodzenia takie zdarzają się często w praktyce, na przykład przy próbach usuwania nadmiernych narostów („piersien“).

3) Wysoka wytrzymałość mechaniczna.

Wyłożenie poddane jest w warunkach roboczych nieprzerwanemu działaniu ścierającemu ze strony przesypującej się w piecu nadawy, które doprowadzić może do szybkiego wykruszenia materiałów o słabej teksturze zbudowanych z luźno spojonych ziaren. Ogólnie przyjętym kryterium odporności wyrobów ogniotrwałych na ścieranie jest konwencjonalne oznaczenie wytrzymałości na ściskanie. Trzeba jednak podkreślić, że ścieralność kształtek może ulegać dużym zmianom w miarę wzrostu temperatury.

4) Możliwie niska rozszerzalność cieplna. Zjawisko to jest przyczyną dużych trudno-

ści przy uruchamianiu pieca po remoncie. Nieumiejętny sposób wymurowania kształtek (np. zbyt wąskie spoiny nie uwzględniające specyficznej rozszerzalności materiału) doprowadzić może do ich spękania już w okresie rozpalenia pieca. Należy zaznaczyć, że niedopuszczalna jest również skurczliwość wtórna wyrobów w temperaturze pracy powodująca rozszerzenie się spoin i niekiedy wypadanie poszczególnych kształtek.

5) **Możliwie niski współczynnik przewodności cieplnej.** Jest to warunek zrozumiały z punktu widzenia oszczędnej gospodarki, która dąży do ograniczenia strat ciepłych do minimum. Niezależnie od tego, zbyt intensywne odprowadzanie ciepła przez płaszcz pieca utrudniłoby utrzymanie w przestrzeni reakcyjnej żądanej temperatury.

6) **Niezbyt wysoka porowatość.** Własność ta ważna jest z tego względu, że wysoka porowatość powoduje zwiększenie powierzchni reakcji pomiędzy materiałem ogniotrwałym a agresywnym stopem, co przyspiesza procesy korozyjne.

III. Wyroby szamotowe w warunkach roboczych pieca

Jako materiał ogniotrwały na wyłożenie całej długości pieca, za wyjątkiem strefy spiekania, wchodzi praktycznie w rachubę jedynie kształtki szamotowe. Materiały tego typu są tanie i łatwo dostępne, a ponadto wykazują wszelkie korzystne z rozważanego punktu widzenia własności fizyczne: wysoką odporność na „wstrząsy cieplne”, dość dobrą wytrzymałość mechaniczną (zależnie od składu i sposobu wykonania), niewielki współczynnik rozszerzalności oraz przewodności cieplnej. Mogą one również przy zastosowaniu odpowiednich surowców osiągnąć wysoką ogniotrwałość rzędu 34 stożka Segera (1750°C). Ta ostatnia własność nie jest zresztą istotna, o ile ograniczymy rozważania do chłodniejszych części pieca (z wyłączeniem strefy spiekania).

Jedyna wątpliwość co do przydatności wyrobów szamotowych dotyczyć więc może w naszym przypadku odporności na niszczące wpływy chemiczne.

Czynniki agresywne działające w piecu obrotowym do prażenia siarczanów wapnia, opisane wyżej, mają charakter specyficzny; z tego względu brak jest w literaturze obszerniejszych danych na temat sposobu ich działania na materiały ogniotrwałe. W sprawie wpływu korozyjnego siarczanów i siarczków mogą dostarczyć pewnych wskazówek prace Budnikowa i Zichariewicza (3, 4); dane dotyczące wpływu SO_2 znaleźć można poza tym w ogłoszonym w okresie wojennym studium Barreta i in. (5).

Działanie dwutlenku siarki uzależnione jest w znacznej mierze od rodzaju atmosfery pieca. W obecności tlenu powstaje SO_3 (przy współudziale zawsze obecnych katalizatorów w postaci związków żelaza), który rozkłada materiał szamotowy tworząc siarczany glinu, żelaza, a dalej wapnia i magnezu. Proces ten prowadzi początkowo do charakterystycznego wzrostu wytrzymałości mechanicznej kształtek, dzięki scementowaniu tworzywa przez nowo powstałe fazy krystaliczne; później jednak, gdy prężność ich narastania przekroczy siły kohezji ziaren szamotowych, następuje spękanie lub wykruszenie się rozluźnionego materiału.

W atmosferze redukcyjnej wpływ SO_2 wyraża się efektem zwiększonej skurczliwości wtórnej oraz częściowego zesklenia powierzchni cegieł; źródła tych zjawisk szukać należy w redukcji zawartego w tworzywie trójwartościowego żelaza na dwuwartościowe, dające jak wiadomo niskotopliwe eutektyki z Al_2O_3 i SiO_2 .

Ogólnie biorąc, podniesienie odporności materiałów szamotowych na wpływ rozważanych czynników korodujących osiągnąć można przez zwiększenie zawartości Al_2O_3 (powyżej 40%), podniesienie temperatury wypalania kształtek, obniżenie ich porowatości i ściśle przestrzeganie jednorodności struktury. W naszych warunkach najkorzystniejsze byłoby użycie kształtek odpowiadających wyrobom wielkopieczowym w gatunku A. Materiały te wykonywane są z mas półsuchych wieloszamotowych opartych na wysokoogniotrwałym łupku, bardzo starannie mieszane, formowane pod dość znacznym ciśnieniem na prasach ciernych i wypalane w piecach tunelowych przy temperaturze 1400–1450°C. Zarówno skład surowcowy jak i proces technologiczny gwarantują uzyskanie wyrobów o wysokiej ogniotrwałości zwykłej i pod obciążeniem, dobrej wytrzymałości mechanicznej, a nadto zwartych i jednorodnych.

IV. Przegląd zasadowych wyrobów ogniotrwałych na wyłożenie strefy spiekania

Warunki panujące w strefie spiekania są o wiele ostrzejsze niż w pozostałych częściach pieca obrotowego. Nawet najlepsze gatunki wyrobów szamotowych zawodzą w tej strefie podlegając silnemu skurczowi wtórnemu i niszcząc szybko na skutek zetknięcia z klinkrem, a szczególnie z powstającą w nim przy wysokiej temperaturze agresywną fazą ciekłą.

Fakt ten zaobserwowano w przemyśle cementowym już dawno. Naturalnym krokiem w kierunku zwiększenia odporności korozyjnej materiałów szamotowych było stopniowe podnoszenie zawartości w nich Al_2O_3 , co doprowadziło ostatecznie do zastosowania kształtek korundowych, dziś jeszcze cieszących się dość znaczną popularnością w niektórych krajach (np. w Anglii i NRD). Nie można jednak uznać tego rozwiązania za najlepsze, ponieważ nawet czysty Al_2O_3 tworzy niskotopliwe związki z nadmiarem CaO (gliniany wapnia: $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Prawdziwy postęp w omawianej dziedzinie datuje się dopiero od czasu zastosowania zasadowych wyrobów ogniotrwałych w piecach cementowych. Materiały tego typu okazały się również szczególnie trwałe w atmosferze nasyconej związkami siarki.

Ażeby rozważyć bardziej szczegółowo sprawę doboru wyłożenia strefy spiekania dla pieca obrotowego do przeróbki siarczanu wapnia, należy podać wstępną charakterystykę różnych typów zasadowych wyrobów ogniotrwałych. W naszym przypadku wchodzi w rachubę następujące gatunki:

1) **Zwykłe wyroby magnezytowe** produkowane w kraju z surowców importowych. Podstawowym składnikiem materiału, dochodzącym do 85–90% jest tu tlenek magnezu, który występuje przeważnie w krystalicznej postaci peryklazu. Resztę tworzą domieszki Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO i Al_2O_3 , obecne jako żelaziany, krzemiany i gliniany magnezu i wapnia. Wyroby magnezytowe odznaczają się wysoką ogniotrwałością, doskonałą odpornością na działanie zasadawych czynników agresywnych (a więc i klinkru cementowego) oraz dobrą wytrzymałością mechaniczną; wielką ich wadę jednak stanowi wrażliwość na nagłe zmiany temperatury. Do dalszych cech ujemnych należą wysokie współczynniki rozszerzalności (patrz tablica I) oraz przewodności cieplnej; ten ostatni jednak maleje dość znacznie ze wzrostem temperatury (patrz rys. 1). Nadmiernej skurczliwości wtórnej materiałów magnezytowych nie należy się obawiać; dotyczy to zresztą wszyst-

może usprawiedliwić zastosowanie wyrobów krajowych, nawet przy uwzględnieniu ich szybszego zużycia. W związku z tym należy przeprowadzić bardziej szczegółową analizę zachowania się tychże w warunkach strefy spiekania pod działaniem korodującym klinkru.

Jako punkt wyjścia do rozważań weźmiemy z jednej strony wyroby produkcji austriackiej typu „Radex A”, z drugiej zaś wyprodukowane ostatnio partie kształtek magnezytowo-forsterytowych, forsterytowych i dolomitowych stabilizowanych. Skład chemiczny oraz własności fizyczne tych materiałów podają tablice II i III.

Na podstawie analiz chemicznych określić można skład mineralny wyrobów w stanie równowagi. W kształtkach „Radex A” głównym składnikiem jest więc peryklaz (MgO); obok niego występuje dość znaczna zawartość spinelu magnezowego ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) oraz magnezjoferrytu ($\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) który tworzy z obu poprzednimi fazami roztwory stałe (z MgO tylko w wysokich temperaturach). Forsteryt ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) oraz monticellit ($\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) obecne są w ilościach nieznacznych.

W wyrobach magnezytowo-forsterytowych ogólny skład mineralny jest podobny z tą różnicą, że zawartość spinelu jest minimalna, natomiast ilość forsterytu wzrasta do 20–30%.

W materiałach forsterytowych ten ostatni minerał stanowi składnik podstawowy; obok niego występują dość znaczne ilości peryklazu i magnezjoferrytu, zawartość zaś monticellitu i spinelu jest nieznaczna. Należy zaznaczyć, że wyroby tego typu mają często strukturę niejednorodną, daleką od stanu równowagi. Zawierać one mogą wówczas

lokalne skupienia niskotopliwych minerałów fajalitu ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) i klinkenstatytu ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$). Wyroby dolomitowe stabilizowane zbudowane są zasadniczo z dwu faz krystalicznych: peryklazu i krzemianu trójwapniowego ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$); prócz nich występują w materiale małe ilości krzemianu dwuwapniowego $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (który tworzy roztwór stały ze stabilizatorem P_2O_5^*) oraz brownmillerytu ($4\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) i ferrytu dwuwapniowego ($2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).

Zestawienie wymienionych faz krystalicznych wraz z ich punktami topliwości oraz charakterystykę ich zachowania się w zetknięciu z fazą ciekłą klinkru przedstawia tablica IV.

Ażeby określić ściśle temperaturę i ilość stopu powstającego pod działaniem klinkru w omawianych wyrobach, trzeba by znać warunki równowagi w układzie co najmniej pięciokładnikowym:

$\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$, którego samo graficzne przedstawienie jest niemożliwe. Po dokonaniu jednak pewnych uproszczeń (w postaci chwilowego pominięcia tlenków Al_2O_3 i Fe_2O_3) możemy skorzystać z wykresu równowagi układu $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ (według Osborna 1943). (Rys. 2)

Wykres ten nie jest rozpracowany szczegółowo (brak izoterm), ale dostarcza potrzebnych do naszych rozważań orientacyjnych danych.

W układzie $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ skład wyrobów „Radex A” odpowiadać będzie po przeliczeniu punktowi R, magnezy-

*) Stabilizator tego typu zapobiega przemianie β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ w γ , która powoduje znane zjawisko rozsypywania się wyrobów podczas chłodzenia.

Tablica IV
Charakterystyka minerałów wchodzących w skład zasadowych wyrobów ogniotrwałych

Nazwa minerału	Formuła	Temperatura topnienia °C	Zachowanie się w kontakcie z fazą ciekłą klinkru (o zawartości ponad 50% CaO) przy wysokich temperaturach
Peryklaz	MgO	2800	Nie podlega korozji (znajduje się w równowadze z klinkrem)
Forsteryt	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	1890	Ulega rozkładowi, tworząc kolejno: 1) $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (punkt topnienia 1498°C) 2) $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (punkt topnienia 1590°C) 3) $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (punkt topnienia 2130°C) Zależnie od obecnego nadmiaru CaO, może powstać jeszcze $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Pozostały po rozkładzie MgO nie podlega dalszej reakcji.
Monticellit	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	1498 (z rozkładem)	Ulega rozkładowi, tworząc w końcowym efekcie $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ lub $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (podobnie jak forsteryt)
Magnezjoferryt	$\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	1770	Ulega rozkładowi z utworzeniem MgO i brownmillerytu $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (punkt topnienia 1415°C). Po wyczerpaniu zawartego w masie reagującej Al_2O_3 , przechodzi w $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (punkt topnienia 1436°C)
Spinel	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2135	Ulega rozkładowi z utworzeniem MgO i brownmillerytu $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (punkt topnienia 1415°C). Po wyczerpaniu zawartego w masie reagującej Fe_2O_3 , przechodzi w $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (punkt topnienia 1535°C).
Krzemian trójwapniowy	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Rozkłada się powyżej 1900°C na $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO}$	Nie podlega korozji (znajduje się w równowadze z klinkrem)
Krzemian dwuwapniowy	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	2130	Nie podlega w zasadzie korozji. Zależnie jednak od obecnego nadmiaru CaO, może dosycać się na $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.
Brownmilleryt	$4\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1415	Nie podlega korozji (znajduje się w równowadze z klinkrem). Przechodzi jednak w całości do fazy ciekłej, powstającej w materiale
Ferryt dwuwapniowy	$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	1436 (z rozkładem)	Jak brownmilleryt

towo-forsterytowych — punktowi MF, forsterytowych — F, dołomiłowych — D, a skład fazy ciekłej klinkru (przyjmując w niej stosunek $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ równy 85 : 15) — punktowi K. Materiały F, MF i R leżą w trójkącie $\text{MgO} - 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$; w związku z tym faza ciekła powinna się w nich pojawić w temperaturze 1502°C , przy czym skład jej odpowiadać będzie punktowi potrójnemu A łączącemu pola pierwotnej krystalizacji tych trzech minerałów. W miarę działania na omawiane wyroby coraz większych ilości stopu K skład ich będzie się przesuwac wzdłuż prostych: F — K, MF — K, R — K, przy czym w wyniku reakcji zmieniać się będzie ilość powstającej fazy ciekłej o składzie A, względnie po przejściu w granice trójkąta $\text{MgO} - \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ — o składzie B (temperatura 1498°C). W mieszaninach, odpowiadających większym ilościom klinkru i leżących już w trójkącie $\text{MgO} - 3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, stop tworzyć się będzie dopiero powyżej 1575°C (punkt potrójny C).

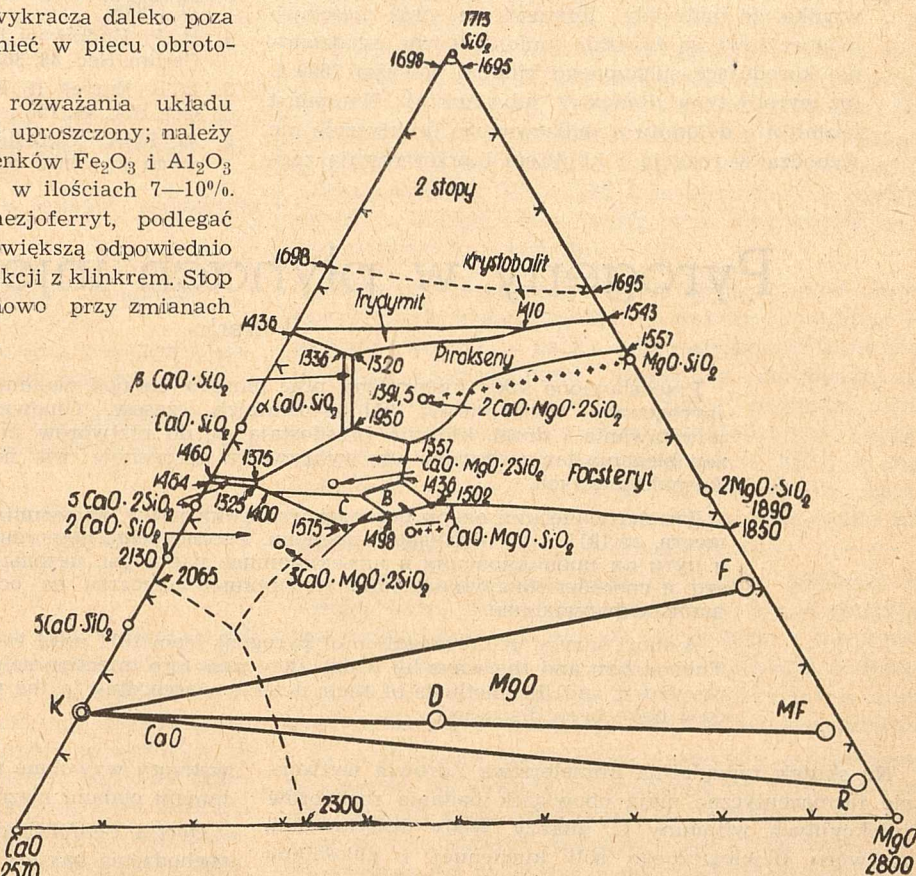
Ilości powstającej w rozważanych materiałach fazy ciekłej, wyznaczone przy pomocy reguły dźwigni, zestawia tablica V.

Materiał D leży w trójkącie $\text{MgO} - \text{CaO} - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; odpowiadający mu punkt eutektyczny nie jest dokładnie oznaczony, w każdym razie jednak wykracza daleko poza strefę temperatur, jakie mogą zaistnieć w piecu obrotowym do prażenia anhydrytu.

Obraz uzyskany na podstawie rozważania układu $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ jest oczywiście uproszczony; należy go uzupełnić przez uwzględnienie tlenków Fe_2O_3 i Al_2O_3 obecnych w materiałach F, MF i R w ilościach 7–10%. Tlenki te, związane w spinel i magnezjoferryt, podlegają korozji zgodnie z tablicą IV i powiększą odpowiednio ilości stopu powstałego w wyniku reakcji z klinkrem. Stop ten, krzepnąc i roztopiając się na nowo przy zmianach temperatury, które odpowiadają każdemu obrotowi pieca (od 1380 do 1550°C), przesycać będzie stopniowo strukturę powierzchniowej warstwy wyłożenia, osłabioną już wskutek ubytku rozłożonych minerałów. Zmieniona w ten sposób warstwa powierzchniowa łatwo odpada, osłaniając dalsze części wyrobów na działanie czynników agresywnych. Ilość stopu tworzącego się w temperaturze około 1500°C będzie, jak wynika z poprzednich wyliczeń, bardzo znaczna w przypadku wyrobów forsterytowych, mniejsza — dla materiałów magnezytowo-forsterytowych, niewielka — dla kształtek „Radex A”, a minimalna — dla wyrobów z dolomitu stabilizowanego. W identycznej kolejności układu się

więc podatność tych materiałów na korozję w temperaturach powyżej 1500°C

Z problemem powstawania ciekłych produktów reakcji kształtek ogniotrwałych z klinkrem łączy się też bardzo ważna sprawa szybkiego utworzenia ochronnego narostu. Z tego punktu widzenia pewna niewielka ilość stopu okazuje się pożądana: najbliższe ideału wydają się tu znowu wyroby „Radex A”. Kształtki typu „Ankral” ocenić należy podobnie, ponieważ zawarta w nich ruda chromitowa sprzyja również powstawaniu narostów. Materiały dolomitowe stabilizowane, w których wszystkie fazy krystaliczne znajdują się w stanie równowagi z klinkrem cementowym, nie będą prawdopodobnie skłonne do utworzenia trwałych narostów; powstaje jednak pytanie, czy tego rodzaju ochronna warstwa byłaby w ich przypadku potrzebna — z uwagi na fakt, że praktycznie nie ulegają one korozji. Wyroby forsterytowe tworzyć powinny narost z łatwością; trzeba się jednak liczyć z obecnością w tej warstwie dużych ilości $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (powstałego z rozkładu forsterytu), co może doprowadzić przy ewentualnym ochłodzeniu poniżej 700°C do spękania i rozsypywania się powierzchniowej części wyłożenia (przemiana $\beta - \gamma$).



Rys. 2 — Układ CaO-MgO-SiO_2

Tablica V (do rys. 2)

Ilości fazy ciekłej powstające w temperaturach 1498–1502°C w materiałach o składzie F, MF, R i D przy dodatku różnych ilości materiału o składzie K (85% CaO, 15% SiO₂).

[illegible]

Wnioski

- 1) Z rozważań warunków roboczych panujących w piecu obrotowym do przeróbki anhydrytu na kwas siarkowy i cement wynika, że na wyłożenie stref podgrzewania i chłodzenia nadają się najlepiej kształtki szamotowe o zawartości Al_2O_3 powyżej 40%, wysokiej wytrzymałości mechanicznej i zwartości. Spośród produkowanych w kraju gatunków warunkom tym odpowiadają mniej więcej wyroby wielkopieczowe A.
- 2) Do wyłożenia strefy spiekania zalecić należy zasadowe materiały ogniotrwałe; wybór ich gatunku jest jednak w obecnej sytuacji dosyć trudny. Spośród wyrobów importowanych za najlepiej przydatne uznać trzeba kształtki magnezytowe typu „Radex A” lub „Ankral”, odporne na nagłe zmiany temperatury. W razie trudności z ich sprowadzeniem można użyć przejściowo odpowiednich wyrobów czeskich.
- 3) Wprowadzane obecnie do produkcji nowe odmiany polskich wyrobów zasadowych: dolomitowe stabilizowane i forsterytowe, a także wyroby z magnezytu odznaczają się słabą odpornością na zmiany temperatury. Mimo to zasługują one na uwagę ze względu na swoją taniość i dostępność. Z teoretycznej analizy wynika, że materiały forsterytowe oraz częściowo magnezytowe są znacznie mniej odporne na działanie korodujące spieczonego klinkru powyżej 1500°C niż wyroby typu „Radex A” lub „Ankral”. Natomiast kształtki z dolomitu stabilizowanego praktycznie nie wchodzą w reakcję z klinkrem i przewyższają zdecydowanie pod względem odporności korozyjnej wszystkie inne rozważane gatunki.

cydowanie pod względem odporności korozyjnej wszystkie inne rozważane gatunki.

- 4) W ocenie wyrobów ogniotrwałych przeznaczonych na strefę spiekania należy zachować dużą ostrożność. Okoliczności uboczne, takie jak sposób wymurowania, rozpalania i w ogóle prowadzenia pieca, mogą mieć decydujący wpływ na trwałość kształtek, maskując ich istotne własności. Wynik jednej tylko próby, pozytywny czy negatywny, nie powinien stanowić ostatecznego kryterium oceny materiału. W związku z tym wydaje się, że w razie ewentualnej decyzji zastosowania w strefie spiekania wyrobów innego typu, niż znane na rynku europejskim kształtki „Radex A” i „Ankral”, należałoby przeprowadzić najpierw próby w zwykłym piecu cementowym, którego prowadzenie nie nastęrcza tak wielu różnorodnych trudności, jak proces przeróbki anhydrytu na kwas siarkowy i cement portlandzki.

Literatura

1. K. Spangenberg: Zement-Kalk-Gips 4, 317 (1951)
2. F. Kraus: Radex-Rundschau 1949, 208.
3. P. P. Budnikow i S. A. Żichariewicz: Tonind. Ztg. 58, 71 (1934)
4. P. P. Budnikow i S. A. Żichariewicz: Trans. Brit. Ceram. Soc. 33, 368 (1934)
5. L. R. Barret, N. E. Dobbins, A. T. Green: Trans. Brit. Cer. Soc. 43, 155 i 170 (1944)
6. W. Bohr: Określenie rozszerzalności cieplnej zasadowych wyrobów ogniotrwałych, akta CZPMO.

Pyrogeny w płynach iniekcyjnych

H. Nerlo

Przedstawiono szkic historyczny prac naukowych nad ciałami gorączkotwórczymi (pyrogenami) w okresie od 1911 do ostatnich czasów. Omówiono przyczyny ich powstawania i drogi, którymi przedostają się do roztworów iniekcyjnych, sposoby zapobiegania temu oraz metody wykrywania pyrogenów wg najnowszych danych farmakopealnych.

Дан исторический очерк исследовательских работ, касающихся пирогенных веществ, от 1911 г. до последнего времени. Рассмотрены причины их возникновения и пути их проникновения в инъекционные растворы, методы предупреждающие это и способы обнаруживающие пирогенные вещества на основании новейших данных фармакопей.

A short survey of investigation of pyrogens from 1911 until to-day has been given. Their origin and the ways by which they pass into injection solutions, the means to prevent it and the methods of their detection according to the new pharmacopoeial data have been discussed.

Na skutek zarządzenia Ministerstwa Zdrowia wytwórnie farmaceutyczne mają obowiązek badania roztworów iniekcyjnych witaminy C, glikozy, wody destylowanej, roztworu fizjologicznego soli kuchennej i glikonianu wapnia na ciała pyrogenne. Farmakopea Radziecka w dodatku z 1952 r. nakazuje badać na ciała pyrogenne penicylinę, Farmakopee Anglosaskie prócz tego — roztwór mleczanu sodu oraz te preparaty iniekcyjne, w skład których wchodzi mleczan sodu i glikoza.

Zagadnienie ciał pyrogennych w płynach iniekcyjnych nie jest zagadnieniem nowym, jakkolwiek dopiero w ostatnich latach znalazło oficjalne ujęcie w zarządzeniu Ministerstwa Zdrowia oraz w farmakopeach zagranicznych. Już w roku 1911 Wechsleman zauważył, że wstrzyknięcie choremu salwarsanu w roztworze fizjologicznym soli kuchennej powoduje podwyższenie temperatury i

wstrząsy wywołane nie tylko obcym białkiem ale jeszcze innymi ciałami nieznanymi mu bliżej. (1)

Hort i Penfold udowodnili (2), że ciała pyrogenne są pochodzenia bakteryjnego i że trudno jest je odfiltrować. Stwierdzili, że woda zaraz po destylacji nie daje wstrząsów, przechowywana zaś w stanie nie zabezpieczonym przez dłuższy czas wywołuje podwyższenie temperatury i wstrząsy. Oni to nazwali te ciała (od słów greckich) pyrogenami, czyli gorączkotwórczymi. Inni badacze z tego okresu uważali, że zjawiska pyrogenne następują na skutek hemolizy czerwonych ciałek krwi, wyciągów z kórki itd. (1)

Spostrzeżenia te jednak nie spowodowały dalszych badań i dopiero po latach dwunastu w literaturze fachowej widzimy nawrót do tego problemu. Florence i Seibert w roku 1923 stwierdzili, że ciała pyrogenne są wytwarzane

przez bakterie. Z płynów starali się je usuwać sącąc przez filtry Berkefelda (1).

W okresie po II wojnie światowej uczeni Probey, Pittman i Co Tui udowodnili w swych pracach (3), że ciała pyrogenne wydzielają około 27 różnych mikroorganizmów, między innymi: *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Saccharomyces cerevisiae* (a więc nasze popularne drożdże), różne gatunki *Aspergillus* i *Penicillium*. Uczni wyżej wymienieni hodowali na odpowiednich pożywkach drożdże i bakterie przez 5 tygodni a następnie zabijali je działaniem podwyższonej temperatury. Płyn sterylny wstrzykiwano królikom w ilości 2 ml na 1 kg wagi królika, co powodowało podnoszenie się temperatury królików.

Budowa chemiczna ciał pyrogennych jest dotychczas mało znana. Początkowo sądzono, że są to proteidy, jednak prace Robinsona i Flussera przeprowadzone w roku 1944 i Co Tui z roku 1946 wykazały, że są to raczej polisacharydy, związane z rdzeniem zawierającym azot i fosfor. Ulegają hydrolizie do cukrów prostych, nie podlegają zaś dializie. Stwierdzili oni przy tym, że pyrogeny mogą mieć różną strukturę chemiczną i mają różne działanie farmakologiczne i toksykologiczne. Jedne wywołują podniesienie temperatury natychmiast po zastrzyknięciu roztworu, inne po pewnym czasie, jeszcze inne obniżają temperaturę zanim powstanie gorączka. (1). Te ostatnie nazywano ciałami depresyjnymi. Pyrogeny mogą się dostać do płynów iniekcyjnych kilkoma drogami:

- a) w wodzie destylowanej używanej do iniekcji,
- b) w substancji rozpuszczonej (jak: glikoza, glikonian wapnia, chlorek sodu, mleczan sodu, cytrynian sodu itd.),
- c) na szkle ampułkowym, bądź w kolbach, w których przyrządza się roztwory,
- d) na korkach kauczukowych wulkanizowanych siarką używanych przy montażu aparatury chemicznej,
- e) w wacie używanej czasem do sączenia,
- f) powstają podczas pracy zwłaszcza przy przerabianiu ampułek z zanieczyszczeniami mechanicznymi.

Co Tui twierdzi, że glikoza i heparyna przechowywane niesterylnie w wilgoci i podwyższonej temperaturze zawierają pyrogeny.

Smith znalazł to samo w insulinie. Badacze ci wyciągają z tego wniosek, że wilgoć i podwyższona temperatura przyczyniają się do powstawania ciał pyrogennych w surowcach chemicznych.

Wiliam i Swett twierdzą, że chlorek sodu i glikoza o pH wyższym od 6,5 dawały wstrząsy, podobnie kazeina, natomiast woda o różnym pH wstrząsów nie powodowała. Bock uważa, że jon Na wywołuje wstrząsy. Widroe przypisuje to jonom Cl i Br (1). Jednak praktyka wykazuje, że 10% roztwory chlorku sodu, jak również roztwory buforowe Na, K, Ca, Cl, PO_4 o pH = 6,8 (jeśli tylko używana woda była wolna od pyrogenów) nie dają wstrząsów. Znamy szereg sposobów zapobiegania powstawaniu pyrogenów, albo ich usuwania. Sposoby te jednak w praktyce niejednokrotnie zawodzą.

Pyrogeny znajdujące się na szkle, kolbach, na instrumentach można niszczyć działaniem kwasów i alkaliów lub przez ogrzewanie w temperaturze od 200 — 250°C w ciągu 30—45 min (2). Natomiast sterylizacja w bieżącej parze wodnej lub pod ciśnieniem w temperaturze 120° tylko częściowo znosi działanie toksyczne ciał pyrogennych. Sterylizacja tego typu daje tylko wtedy dobre rezultaty, gdy chcemy usunąć ciała pyrogenne z roztworów aminokwasów podawanych parenteralnie. Roztwory te ampuł-

kowane w atmosferze azotu i sterylizowane przez 3 godz. w temperaturze 120°C tracą zupełnie ciała pyrogenne, których obecność poprzednio stwierdzono (4). Tyndalizacja praktycznie nie wpływa ujemnie na ich obecność. Woda destylowana pyrogena gotowana pod chłodnicą zwrotną przez 10 godzin traci te ciała; natomiast woda destylowana nalana do ampułek i nie sterylizowana już po 6 dniach wykazuje ciała pyrogenne. Związki mające własności utleniające (jak np.: woda utleniona w stężeniu 0,01 mol, nadmanganian potasu, kwas podchlorowy) dodane do roztworów pyrogennych i ogrzewane w temperaturze 100° zmniejszają ich toksyczność. Filtry Seitza i Berkefelda adsorbują w pewnym stopniu ciała pyrogenne, najskuteczniejszym jednak okazał się węgiel aktywny (1). Węgiel taki dobrze wymyty wodą wolną od pyrogenów, wysuszony w temperaturze 120°C dodaje się do roztworów w ilości 0,1%, wytrząsa się przez 15 min. lub gotuje się w ciągu godziny, a następnie sączy. Roztwory tak oczyszczone są praktycznie wolne od pyrogenów. Również glina biała, ubity azbest i masa papierowa adsorbują ciała pyrogenne, jednak już w mniejszym stopniu (5). Niestety nie zawsze można roztwory iniekcyjne przed ampułkowaniem gotować z węglem. Na przykład witamina C gotowana z węglem zabarwia się na kolor różowo-żółty, co świadczy o jej utlenieniu się i częściowym rozkładzie. Również roztworów alkaloidów i glikozydów nie można gotować z węglem, gdyż węgiel łatwo adsorbuje te substancje. Ciekawe zjawisko zaobserwowali Dorche i M. Castaing, a mianowicie, że płyny pyrogenne przechowywane przez czas dłuższy tracą toksyczność, przy czym roztwory bardziej stężone tracą ją szybciej niż rozcieńczone (6). Przyczyną tego zjawiska jest prawdopodobnie oddziaływanie światła oraz temperatury, w jakiej roztwory były przechowywane.

Celem uzyskania wody wolnej od pyrogenów należy destylować ją wolno w aparatach ze szkła jerańskiego lub pyreksu. Aparaty te należy odpyrogenizować fosforanem sodowym trójzasadowym, mieszaniną chromową, albo stężonym kwasem azotowym, dobrze wypłukać wodą wolną od pyrogenów a następnie prowadzić sterylizację w atmosferze suchej w temperaturze ponad 200°C w ciągu godziny (4). Badacze Charonnat i Lechat twierdzą, że natychmiastowa sterylizacja nie jest konieczna, tylko chemikalia mają być wolne od pyrogenów (7).

Przywiązują oni dużą wagę do stopnia czystości powietrza, które według nich może powodować powstanie pyrogenów. Inni autorzy, jak Rothenheim i towarzysze, podają (1), że woda destylowana musi być natychmiast używana do przyrządzania płynów iniekcyjnych, a napełnione ampułki muszą być natychmiast sterylizowane.

Ci sami autorzy twierdzą, że chemikalia nie zawierają pyrogenów, jak również nie zawierają ich korki. Zdaniem ich również szkło nie wpływa na obecność pyrogenów, gdyż w tych samych naczyniach szklanych woda przechowywana raz wykazywała obecność pyrogenów, innym razem nie wykazywała. Ważną jest rzeczą, aby ampułki używane do płynów iniekcyjnych były myte wodą wolną od pyrogenów, potem sterylizowane w suchej atmosferze i jałowo przechowywane aż do chwili napełniania i zatapiania. Zdarzają się jednak preparaty, które przygotowuje się tylko aseptycznie, a jednak nie wykazują one obecności pyrogenów.

Ciała pyrogenne wykrywamy na drodze biologicznej używając jako zwierząt doświadczalnych królików. Pyrogeny bowiem wywołują u królików (podobnie jak u ludzi) podwyższenie temperatury i skurcz naczyń krwiono-

nych. Najmniejsza dawka pyrogenna MDP jest to najmniejsza ilość ciał pyrogennych, która podana dożylnie powoduje na kg wagi królika w ciągu 4 godzin zwykłą temperaturę od 0,5 do 0,6°C, co odpowiada od 0,01 do 0,1 mikrograma (gama) ciał pyrogennych na 1 kg wagi zwierzęcia. Na kilogram wagi człowieka MDP wynosi 0,02 mikrograma ciał pyrogennych otrzymanych z pałeczki tyfusu.

Metody badania ciał pyrogennych na królikach podają: dodatek do Farmakopei Radzieckiej (8), Farmakopee Anglosaskiej (9, 10) oraz znajdujemy je w projekcie do Farmakopei Polskiej III. Metody te niewiele się różnią między sobą. Do badań bierze się zwierzęta wagi co najmniej 1,5 kg, gdyż młodsze i lżejsze są mniej czułe. Płeć i rasa nie ma wpływu na wynik badania (11). Na 48 godzin przed badaniem króliki muszą znajdować się w stałej temperaturze (przy wahaniami nie przekraczających $\pm 5^\circ\text{C}$), przy czym należy utrzymywać stałą wilgotność powietrza. Na tydzień przed badaniem króliki powinny być odżywiane jednakowo i dobrze, na godzinę przed badaniem nie podaje się innego pożywienia oprócz wody. Nie należy powodować denerwowania się królików. Temperaturę mierzy się w odbytnicy zwykłym termometrem lekarskim wkładając go na 7,5 cm głęboko. Wybiera się zwierzęta, których temperatura wynosi od 38,9 do 39,8°C. Badany roztwór podgrzewa się do temperatury 37°C i wstrzykuje się do żyły usznej w ilości 10 ml na 1 kg wagi królika. (Projekt do naszej Farmakopei przewiduje tylko 3 ml roztworu na 1 kg wagi królika). Roztwór wstrzykiwany winien być izotoniczny; do rozcieńczenia należy używać wody, względnie roztworu fizjologicznego soli kuchennej wolnego od pyrogenów; strzykawki i igły używane przy zabiegu winny być oczyszczone z pyrogenów przez podgrzanie ich do 250°C w ciągu 30–45 min.

Do próby bierze się trzy króliki, po podaniu iniekcji mierzy się im temperaturę po godzinie, dwóch i trzech godzinach. Płyn uważa się za toksyczny, jeśli przynajmniej 2 króliki wykazały zwykłą temperaturę o 0,6°C lub więcej. Jeżeli tylko jeden królik wykaze zwykłą temperaturę, badanie należy powtórzyć na 5 królikach. Również uważa się płyn za toksyczny, jeśli zwykła temperatura trzech królików przekroczy w sumie 1,4°C. Króliki użyte do badań ciał pyrogennych można po raz drugi używać dopiero po 48 godzinach.

Na podstawie prac Dorche, Bouthier, Ardiet, Castaing można twierdzić, że metoda ta jest wystarczająco czuła i w praktyce płyny iniekcyjne określone w ten sposób jako wolne od pyrogenów, nie wywołały podwyższenia temperatury u ludzi; mimo to badacze ci zalecają badać uczulenie królików zawieszoną pałeczką tyfusu zabitych w 115°C (11).

Metoda badania ciał pyrogennych polegająca na liczeniu leukocytów w krwi królika po podaniu płynu pyrogenego (2,6) nie znalazła zastosowania w nowych farmakopeach i jest jedynie uwzględniona w badaniach naukowych. Zarządzenie Ministerstwa Zdrowia o badaniu na pyrogeny nakłada na producentów leków oraz na pracowników naukowych nowe obowiązki. Na terenie wytwórni farmaceutycznych i w pracowniach naukowych musimy zwrócić baczną uwagę na problem pyrogenności roztworów iniekcyjnych. Powodzenie szybkiego zlikwidowania tego zagadnienia będzie zależało od ścisłej współpracy wielu ogniw społecznej służby zdrowia i wytwórni farmaceutycznych, a przede wszystkim od stałej konsultacji między lekarzami-praktykami, personelem inżyniersko-technicznym fabryk i pracownikami naukowymi.

W obecnym bowiem stadium wiedzy o pyrogenach umiemy zaledwie stwierdzić ich obecność, choć i tu wyniki samych analiz są niejednokrotnie sprzeczne, jak to zresztą często ma miejsce przy badaniach biologicznych. Natomiast właściwie nie mamy radykalnej recepty, która by nas kompletnie zabezpieczała przed powstawaniem pyrogenów.

Do wysiłków w kierunku przezwyciężenia tych trudności pociąga nas troska o zdrowie ludzkie, a oprócz tego względy ekonomiczne.

W wypadku bowiem, gdy ciała pyrogenne nie zanikną w danym płynie po pewnym czasie, przeróbka leków na inne preparaty powoduje zmniejszenie wydajności, a więc podwyższenie kosztów własnych produkcji.

L i t e r a t u r a

1. C. A. Rothenheim, H. A. Sathe, M. V. Limaye: Pharm. Act. Helv. **22**, 673 (1947).
2. Remingtons Practice of Pharmacy. 256 (1951).
3. B. Jurecka: Farmacja Polska, **8**, 22 (1952).
4. E. Howe, F. W. Holly: Chem. Abstr., **45**, 2638 (1951).
5. Gradnik, Kottlitz: Pharm. Ztrhale, **90**, 235 (1951).
6. J. Dorche, M. Castaing: Chem. Ztrblatt, Mitt, **3**, **123**, 3374 (1952).
7. R. Charonnat, P. Lechat, Chem. Ztrblatt, **123**, 3213 (1952).
8. Gosudarstwiennaja Farmakopeia ZSRR VIII. Supplement I (1952).
9. The Pharmacopoeia U.S.A. XIV. (1950).
10. Pharmacopoea Danica (1948).
11. J. Dorche, G. Bouthier, T. Ardiet, M. Castaing. Chem. Ztrblatt **123**, 3374 (1952).
12. J. Dorche, M. Castaing. Chem. Ztrblatt Mitt. **2** **122**, 3374 (1952).

*Książka i czasopismo techniczne —
narzędziem realizacji zadań
Planu Sześcioletniego.*

Suszenie plazmy

K. Zakrzewski

Instytut Hematologii w Warszawie

Liofilizacja, czyli osuszanie roztworów ze stanu ich zamrożenia, jest metodą stabilizowania płynów i układów biologicznych, która znajduje coraz szersze zastosowanie zarówno w przemyśle farmaceutycznym jak i badaniach biochemicznych. W swojej istocie jest to sublimacja próżniowa rozpuszczalnika z roztworu zamrożonego poniżej punktu kriochemicznego. Przedstawiono teoretyczne przesłanki, na których oparta jest metoda, oraz wytyczne technologiczne konstrukcji aparatury typu stosowanego przede wszystkim do suszenia plazmy ludzkiej.

Лиофилизация или осушение растворов из их замороженного состояния является методом стабилизации жидкостей и биологических систем и находит все более широкое применение как в фармацевтической промышленности, так и в биохимических исследовательских работах. В сущности это вакуумная сублимация растворителя из замороженного раствора ниже криохимического пункта. В статье представлены теоретические основания этого метода и даны технологические указания конструкции аппаратуры для высушивания прежде всего человеческой плазмы.

Liophilization (freeze-drying) as a method of stabilizing biological liquids and systems finds still wider application in pharmaceutical industry and in biological research. Really liophilization consists in vacuum sublimation of solvent from the solution frozen below its cryochemical point. The theoretical basis of the method and technological principles of apparatus design (particularly as applied to freeze-drying plasma for therapeutic purposes) have been discussed.

Podstawowym zadaniem służby krwi jest przedłużenie okresu konserwacji krwi. Krew pełna, przechowywana w odpowiednich warunkach w obecności najdoskonalszych nawet środków stabilizujących, nie może być bezpiecznie przetaczana po upływie więcej niż trzech tygodni od chwili wyciągnięcia. Jest to przede wszystkim spowodowane hemolizą krwinek i jej konsekwencjami biochemicznymi.

Usunięcie elementów morfotycznych teoretycznie pozwala na przedłużenie czasu konserwacji. Oddzielona jednak od krwinek plazma jest bardzo nietrwała i już po kilku dniach pojawiają się w niej nici fibryny, uniemożliwiające transfuzję. Surowica może oczywiście być przechowywana przez bardzo długi okres czasu, nie jest ona jednak środkiem terapeutycznym pełnowartościowym, jak to wykazały liczne doświadczenia z zakresu terapii wstrząsów.

Częściowym rozwiązaniem problemu przechowywania plazmy jest jej zamrożenie, i to zamrożenie do temperatury przynajmniej — 20°C (z powodów wyjaśnionych poniżej). Magazynowanie i rozprawadzanie mrożonej plazmy natrafia na oczywiste trudności techniczne, szczególnie istotne z punktu widzenia wojskowej służby zdrowia, której zadaniem jest posiadanie łatwo przenoszonych magazynów tego najbardziej podstawowego leku przeciwwstrząsowego.

Metodą, która pozwala na praktycznie nieograniczone przechowywanie plazmy jest metoda jej suszenia¹⁾. Teoretyczne przesłanki tej metody staną się oczywiście po uświadomieniu, że wszelkie czynne procesy biologiczne przebiegają zawsze w środowisku roztworu wodnego o charakterze zarówno roztworu prawdziwego jak i koloidalnego. Z chwilą usunięcia wody z danego układu biologicznego zostają zahamowane wszelkie charakterystyczne dla substancji żywej procesy enzymatyczne oraz zahamowane lub bardzo znacznie zwolnione wszelkie inne procesy chemiczne.

Jeżeli jednak proces osuszenia roztworu prawdziwego jest prosty, to osuszenie roztworu koloidalnego jest skomplikowane faktem znacznej labilności ciał koloidalnie rozproszonych, w odniesieniu zaś do plazmy — przede wszystkim labilnością jej białek. Usuwanie wody z plazmy przez jej energetyczne ogrzewanie jest oczywiście

niemożliwe, białka plazmy ulegają bowiem nieodwracalnej denaturacji już nieco powyżej 60°C. Osuszanie plazmy przez jej ogrzewanie w próżni, a więc przez proces analogiczny do suszenia np. mleka, prowadzi do uzyskania niepełnowartościowego produktu.

Wynika to przede wszystkim z dwu przyczyn: pierwszą z nich jest to, że w miarę zagęszczania plazmy zwiększa się w niej stężenie soli powodujące pewną denaturację białka; powodem drugim jest tworzenie kompleksów pomiędzy poszczególnymi składnikami białkowymi plazmy w miarę zmniejszania jej objętości. Pomimo to osuszanie plazmy przez ogrzewanie w próżni znajduje zastosowanie w okresie wojny jako metoda prosta pozwalająca w krótkim czasie i przy zastosowaniu nieskomplikowanej aparatury na otrzymanie zadowalającego leku przeciwwstrząsowego.

Prawie wszystkie trudności powyżej scharakteryzowane usuwa tzw. metoda liofilizacji, tj. metoda osuszania plazmy ze stanu jej zamrożenia. Metoda ta polega na zamrożeniu plazmy do niskiej temperatury z następnym usunięciem pary wodnej przez jej sublimację w odpowiednich warunkach. W tych warunkach białka osocza ani przez chwilę nie są poddane działaniu temperatury powodującej ich denaturację, całkowita zaś objętość plazmy nie ulega w czasie suszenia zmniejszeniu, nie zachodzą zatem zjawiska wysalania i zwiększonej kohezji.

Pierwsze próby liofilizacji cieczy biologicznych były już robione w pierwszych latach obecnego stulecia, poszły jednak w zapomnienie aż do około roku 1932, kiedy opublikowano pierwsze wyniki suszenia komplementu, a więc jednego z najbardziej labilnych układów białkowych plazmy²⁾. Wysuszony przez liofilizację komplement mógł być przechowywany przez bardzo długie okresy czasu bez istotnej utraty aktywności³⁾. Wkrótce też po tym liofilizacja stała się szeroko stosowaną metodą laboratoryjną i przemysłową konserwowania labilnych układów biologicznych włącznie z żywymi drobnoustrojami.

Teoria liofilizacji

Zasada liofilizacji jest prosta w swojej istocie. Substancję osuszaną po jej zamrożeniu całkowitą umieszcza się w naczyniu, umożliwiającym stałe usuwanie pary wodnej z nadłodu. Ażeby jednak w tym czasie substancja

nie ulega stopieniu, musi ona być albo odpowiednio schładzana albo też — i to jest istota liofilizacji — para wodna musi być usuwana z taką szybkością, żeby ilość ciepła pobierana w jednostce czasu przez uchodzącą parę (jako ciepło parowania, sublimacji) była tak duża, że temperatura lodu nie będzie się podnosić.

Szybkość sublimacji pary wodnej z lodu jest zatem funkcją szybkości, z jaką może być z danego układu naczynia, usuwana para wodna. Ta zaś zależy od dwu zasadniczych czynników: a) od swobodnego przepływu pary wodnej z lodu do urządzenia usuwającego ją oraz b) od sprawności właściwego urządzenia usuwającego parę wodną.

Swobodny przepływ pary wodnej można zapewnić przez możliwie krótką drogę od lodu do urządzenia usuwającego parę i przez brak przeszkód na tej drodze. Długość drogi jest nieco mniej istotna ze względu na znaczną prężność pary wodnej; przeszkody zaś mogą wynikać zarówno z przyczyn konstrukcyjnych (np. wąskie otwory naczyń, w których znajduje się plazma) jak z obecności w otoczeniu lodu cząsteczek gazów niekondensujących (np. tlenu i azotu powietrza). Ten ostatni czynnik ma niewybitniejszy wpływ na swobodę, z jaką poruszają się cząstki sublimującej pary. Możliwie całkowite usunięcie powietrza z wnętrza aparatu liofilizacyjnego jest warunkiem zasadniczym pomyślnego przebiegu procesu suszenia. Liofilizacja jest zatem w swojej istocie próżniową sublimacją lodu.

Wytworzenie odpowiedniej próżni w aparacie liofilizacyjnym pozwala na przystąpienie do właściwego osuszania, to znaczy do usuwania pary wodnej. Jak powiedziano powyżej, para wodna musi być usuwana w sposób ciągły z taką szybkością, ażeby temperatura preparatu nie podniosła się ponad jego punkt zamarzania. Pobór ciepła przez sublimującą parę musi być równy ilości ciepła pobieranego przez preparat z otoczenia, z reguły cieplejszego niż on sam. Usuwanie pary wodnej może być przeprowadzone kilkoma sposobami. Najprostsze jest zastosowanie odpowiednich pomp próżniowych, które by były w stanie usunąć zarówno powietrze z aparatu, jak i powstającą parę wodną. Jak wielkie musiałyby być tego rodzaju pompy, wskazuje fakt, że 1 g lodu tworzy 1000 l pary wodnej przy ciśnieniu 0,1 mm słupa rtęci. Przedstawienie się pary wodnej do pompy próżniowej powoduje dodatkową komplikację w postaci emulgowania oleju. Metoda ta zostanie jeszcze omówiona poniżej.

Para wodna może również być usuwana przez jej wiązanie przy pomocy odpowiednich środków chemicznych. Tak np. umieszczenie w aparacie sublimacyjnym naczynia zawierającego pięciotlenek fosforu pozwoli na wychwytywanie pary w wyniku reakcji pomiędzy pięciotlenkiem a wodą, która prowadzi do powstania kwasu fosforowego. Znaczny koszt jednak pięciotlenku fosforu w połączeniu z trudnościami technicznymi takiego rozwiązania wyklucza jej stosowanie w skali większej jak laboratoryjna. Nieco lepszym środkiem usuwającym parę wodną jest szeroko stosowany środek osuszający — chlorek wapnia. Trudna jednak regeneracja chlorku wapnia (osuszanie) nie pozwala na stosowanie go do celów produkcyjnych.

Dogodniejszym okazał się siarczan wapnia tworzący z wodą uwodnioną sól, którą w stosunkowo niskiej temperaturze można z powrotem rozłożyć na suchy siarczan wapnia. Związek ten znalazł zastosowanie przy wielkiej produkcji suchych surowic diagnostycznych. Dosyć szerokie zastosowanie znalazł żel krzemionkowy, który

będzie omówiony poniżej. Jedynym jednak stosowanym powszechnie sposobem usuwania pary wodnej w czasie liofilizacji jest wychwytywanie jej na powierzchni, ochłodzonej do temperatury niższej niż temperatura osuszanego preparatu. Nowoczesny układ liofilizacyjny składa się z komory, w której umieszczono zamrożony preparat w możliwie bliskim sąsiedztwie kondensora (zazwyczaj jest to rura metalowa, przez którą przepływa alkohol o temperaturze około 15° niższej niż zamrożony preparat). Po wytworzeniu w aparacie próżni para wodna przepływa od powierzchni cieplejszej, tj. preparatu, do powierzchni zimniejszej, tj. kondensora.

Szybkość, z jaką para wodna może być usuwana, jest ograniczona względami technicznymi: wymiarem pompy próżniowej w przypadku bezpośredniego usuwania, objętością i wagą substancji absorbującej w przypadku siarczanu wapnia i in. oraz wydajnością urządzenia chłodniczego w przypadku ostatnim. Zakładając, że szybkość usuwania pary wodnej może być dowolnie duża, można rozpatrzyć, w jaki sposób osiągnąć największą szybkość wydzielania pary wodnej z masy lodu. Z rozważań termodynamicznych wiadomo, że dla danej substancji w danych warunkach szybkość sublimacji jest tylko i wyłącznie funkcją szybkości dostarczania jej ciepła. Tak więc, chcąc substancję zamrożoną osuszyć, należy ją ogrzewać. Ponieważ jednak substancja osuszana nie może stopić się (we wstępnym okresie osuszania) ani też przegrzać się (w okresie końcowym), ilość ciepła dostarczonego w jednostce czasu nie może przewyższać ilości ciepła pobranego przez sublimującą parę. W czasie liofilizacji lód przechodzi w stan pary tylko na swojej powierzchni — ilość zatem powstałej pary jest funkcją swobodnej powierzchni masy lodu, co stanowi pierwsze teoretyczne ograniczenie szybkości ogrzewania lodu. Drugim ograniczeniem jest złe przewodnictwo cieplne lodu: gdy lód znajdzie się w kontakcie z jakimś grzejnikiem, to ilość ciepła, jaką można dostarczyć w jednostce czasu jest ograniczona szybkością, z jaką przedostaje się ono poprzez warstwę lodu od grzejnika do powierzchni, z której następuje sublimacja. Gdyby dopływ ciepła przekraczał zdolność jego przewodzenia, to zamrożona plazma topiłaby się w miejscu styku lodu z powierzchnią ogrzewającą.

Ilość ciepła, jaka winna być dostarczona na wysublimowanie 1 g lodu wynosi 670 kal (w temp. — 20°C). W warunkach technicznych przy suszeniu plazmy ilość ta w wyniku zarówno strat ciepła jak i konieczności ostrożnego ogrzewania preparatu, została ustalona średnio na 900 kal/g. ⁷⁾

Należyte zamrożenie plazmy jest czynnikiem, od którego w dużym stopniu zależy jakość ostatecznie wysuszonego produktu. Funkcją, jaką spełnia zamrożenie, jest niedopuszczenie do zmiany objętości w czasie suszenia ze względów wyżej opisanych. Osiągnięcie należytego zamrożenia polega na przeprowadzeniu całego układu, jaki stanowi płynna plazma, w jedno ciało stałe. Wiadomo, że roztwory zamarzają w temperaturze niższej niż czysty rozpuszczalnik. Proces zamarzania roztworu może być prowadzony w ten sposób, że początkowo tworzy się lód złożony z czystego prawie rozpuszczalnika, ażeby w końcu, w odpowiednio obniżonej temperaturze, zamarzną rozpuszczalnik wraz z ciałami rozpuszczonymi jako jedna faza stała. Temperatura, w jakiej to ma miejsce, nazywa się punktem kriochemicznym. Ustalenie jego dla roztworów np. soli jest łatwe, może być dokonane przez pomiar przewodnictwa: roztwór w fazie stałej wykazuje

znacznie mniejsze przewodnictwo niż roztwór zawierający choćby niedostrzegalne ilości fazy ciekłej. W przypadku plazmy i innych roztworów białkowych sprawa staje się bardziej złożona przede wszystkim dlatego, że prosty pomiar przewodnictwa nie pozwala na uchwycenie punktu kriochemicznego. Podstawową metodą staje się w tym wypadku pomiar objętości plazmy przed suszeniem i po wysuszeniu: objętość lodu i objętość gąbczastej suchej pozostałości powinny być sobie prawie zupełnie równe, jeżeli roztwór przed suszeniem był zamrożony przynajmniej do punktu kriochemicznego. Punktem kriochemicznym plazmy ludzkiej (cytrynianowej) jest temperatura — 25°C, surowicy — 10°C.

Z powyższych wywodów teoretycznych wynika, że całość procesu liofilizacji składa się z trzech wzajemnie powiązanych elementarnych procesów technologicznych: zamrożenia plazmy, jej ogrzewania w czasie sublimacji próżniowej oraz usuwania pary wodnej z układu.

Zamrożenie, zgodnie z tym co powyżej powiedziano, musi być doprowadzone przynajmniej do temperatury punktu kriochemicznego. Pożądane jest również, ażeby struktura lodu była możliwie drobnokrystaliczna: zwiększa to zarówno powierzchnię, z jakiej odbywa się sublimacja, jak i pozwala na uzyskanie łatwiej rozpuszczalnego produktu.

Sposobów zamrażania jest kilka: jednym z nich, bez praktycznego znaczenia w osuszaniu plazmy, jest wytworzenie nad preparatem osuszonym gwałtownej próżni. Adiabatyczne rozprężenie wydzielających się par powoduje tak znaczne obniżenie temperatury, że roztwór zamarza. Przy dużych objętościach, z jakimi ma się do czynienia przy osuszaniu plazmy, mrożenie należy przeprowadzać przez kontakt naczyń, w których jest ona zawarta, z zimnym otoczeniem. Najprostszym sposobem jest powolne obracanie poziomo ułożonej butelki z plazmą w zimnym alkoholu ochłodzonym do temperatury — 40° lub niżej.⁸⁾ Powolnie zamarzająca plazma układa się w warstwę wzdłuż ścian butelki zestalając się w tej formie. Stwarza się wówczas zwiększona w porównaniu z plazmą płynną powierzchnia lodu. Struktura krystaliczna lodu uzyskanego w ten sposób jest stosunkowo gruba. Znacznie lepszy rezultat można uzyskać obracając szybko (około 1000 obr/min) butelki z plazmą w pozycji pionowej⁷⁾. Plazma układa się wówczas, podobnie jak w przypadku poprzednim, wzdłuż ścian butelki dzięki sile odśrodkowej, zamarzanie jest jednak znacznie szybsze i struktura krystaliczna lodu — drobna. Butelki można obracać albo w prądzie zimnego powietrza, albo — jak to jest robione w Instytucie Hematologii w Warszawie — pod natryskiem zimnego (—30°) alkoholu. Ten ostatni sposób wydaje się być najwydajniejszy spośród dotychczas opisanych.

Ogrzewanie zamrożonego preparatu musi być prowadzone zgodnie z powyżej podanymi wskazaniem teoretycznymi. Szybkość dostarczania ciepła musi być dostosowana do zdolności chłonięcia pary wodnej przez odpowiednie urządzenie aparatu liofilizacyjnego, do grubości warstwy lodu oraz do możliwie swobodnego przechodzenia pary wodnej do kondensora czy adsorbenta. Plazma jest zazwyczaj suszona w butelkach, rzadziej w ampulkach. Każde z tych naczyń, wskutek posiadania przewężonego ujścia, stwarza na drodze pary dosyć znaczny opór. Różnica ciśnień pary po obydwu stronach oporu będzie wprost proporcjonalna — a szybkość przepływu pary odwrotnie proporcjonalna — do wielkości tego oporu. Ponieważ zaś szybkość przepływu pary jest

wprost proporcjonalna do intensywności ogrzewania, więc w przypadku wzrostu oporu ogrzewanie musi być odpowiednio zmniejszone

Jeżeli przyjąć za umowną jednostkę oporu w procesie liofilizacji opór, jaki stawia przepływająca parze naczynie płaskie o otworze równym największemu przekroju (np. szalka Petrii), to opór stawiany przez przeciętną szyjkę butelki wyniesie 400, a zamknięcie tego otworu filtrem bakteryjnym — zwiększy go do 600. Założenie więc filtru na otwór butelki zwiększa półtorakrotnie opór, zmniejsza półtorakrotnie dopuszczalną intensywność ogrzewania i przedłuża w odpowiednim stosunku czas osuszania.

Sposób dostarczania ciepła do zamrożonej plazmy może być różnorodny. Najprostszym i jak dotąd najdoskonalszym jest bezpośrednie ogrzewanie butelek z zamrożoną plazmą przy pomocy grzejników elektrycznych. Dokonyuje się tego bądź przez umieszczenie każdej butelki w metalowej tulejce owiniętej odpowiednią ilością drutu oporowego, bądź przez umieszczenie zespołu butelek w lanym bloku metalowym ogrzewanym od dołu wspólnym grzejnikiem. Ten ostatni sposób jest stosowany w Instytucie Hematologii. W niektórych modelach aparatów ogrzewanie plazmy jest dokonywane przez umieszczenie butelek na półkach, we wnętrzu których przepływa ciepła woda, względnie przez ogrzewanie całej komory osuszania płaszczem z ciepłą wodą. Sposoby te, aczkolwiek bardzo ekonomiczne, uniemożliwiają natychmiastowe wyłączenie ogrzewania w chwili awarii urządzenia kondensującego parę wodną. Dostatecznie szeroko stosowany jest sposób ogrzewania plazmy przy pomocy ciepłego powietrza. Może to być zrobione w aparatach, w których plazma jest umieszczona nie wewnątrz komory osuszania, ale na zewnątrz niej i jest tylko połączona z przestrzenią próżniową poprzez węże gumowe idące od szyjki butelki do obudowy aparatu liofilizacyjnego.

Ogrzewanie plazmy jest kontrolowane termostatycznie w większości aparatów. Zazwyczaj termostat ma za zadanie niedopuszczenie do przekroczenia określonej temperatury, innej w początkowym okresie suszenia i innej w okresie końcowym. Termostat może być sterowany albo termoparą będącą w kontakcie z samą plazmą albo też z grzejnikiem. System pierwszy lepiej zabezpiecza plazmę przed jej przegrzaniem, aczkolwiek system drugi przedstawia sobą lepsze rozwiązanie techniczne.

Próżnia jest może najważniejszym technicznym elementem procesu liofilizacji. Usunięcie gazów niekondensujących zalegających komorę osuszania umożliwia swobodny przepływ pary do urządzenia ją chwytającego. W czasie zaś osuszania urządzenie próżniowe usuwa drobniejsze ilości gazów obecnych w osuszonym preparacie. Wstępna próżnia musi być osiągnięta, przynajmniej do ciśnienia około 1 mm Hg, w bardzo krótkim czasie (kilku minut), zwłaszcza gdy ogólna masa lodu wprowadzonego do komory osuszania jest niewielka i niebezpieczeństwo stopienia — duże. Po osiągnięciu wstępnej próżni (rzędu około 0,3 mm Hg) praca pompy próżniowej przy zadowalającej szczelności aparatu i dobrym odgazowaniu plazmy przez suszenie jest lżejsza. W niektórych modelach aparatów pracuje dwie pompy próżniowe: jedna o dużej wydajności dla próżni wstępnej i druga o mniejszej wydajności dla prowadzenia właściwego procesu osuszania.

Próżnia, w jakiej odbywa się proces osuszania, jest uzależniona od sposobu usuwania pary wodnej. Próżnia ta może być bardzo wysoka przy usuwaniu pary wodnej

wprost do pompy próżniowej. Ma to miejsce w przypadku wielkich urządzeń fabrycznych, w których stosuje się wielostopniowe pompy próżniowe, iniektory próżniowe. Do suszenia plazmy systemy te były stosowane rzadziej, częściej zaś np. do produkcji antybiotyków. W mniejszych urządzeniach produkujących suchą plazmę w ten sposób stosowane są pompy rotacyjne olejowe, które posiadają urządzenia odwadniające pracujące w sposób ciągły, np. przy użyciu wirówki ciągłego przepływu, względnie termostatycznie regulowanego ogrzewacza.⁹⁾

Gdy jako chwytnic pary wodnej stosowany jest adsorbent chemiczny — próżnia może być stosunkowo wysoka. Najczęściej stosowanym sposobem usuwania pary wodnej jest, zarówno w urządzeniach laboratoryjnych jak i przemysłowych jej wymrażanie na powierzchni o temperaturze znacznie niższej niż temperatura plazmy. Stopień próżni, jaki może osiągnąć zastosowana pompa próżniowa, nie może zatem przekroczyć prężności pary wodnej w temperaturze kondensora. Gdyby bowiem to nastąpiło, para wodna znad łoża utworzonego na kondensorze przedostawałaby się do pompy, zanieczyszczając olej i zmniejszając raptownie jej wydajność. Gdy temperatura wymrażacza wynosi jak to najczęściej bywa 40° , pompa próżniowa winna mieć znikomą zdolność odpompowywania już przy ciśnieniu 0,1 mm Hg. Przy stosowaniu kondensora zasilanego mieszaniną alkoholu i dwutlenku węgla (stałego), a więc posiadającego temperaturę rzędu -70° — graniczna próżnia danej pompy może wynosić 0,005 mm Hg; przy stosowaniu ciekłego powietrza można wytwarzać próżnię za pomocą pomp dyfuzyjnych.

Pomiary próżni w czasie sublimacji jest podstawową kontrolą przebiegu procesu. Pomiar ten musi być wykonywany manometrem wykazującym całkowitą prężność par wewnątrz urządzenia, tzn. prężność par kondensujących i gazów niekondensujących. Można więc posługiwać się manometrem typu Piraniego względnie Knudsen'a, a niewłaściwe jest stosowanie manometru typu MacLeoda.

Usuwanie pary wodnej jest czasem osiąganym przez zastosowanie żelu krzemionkowego, najczęściej jednak, zwłaszcza w urządzeniach półtechnicznych i przemysłowych — przez wymrażanie na kondensorze zasilanym przez odpowiednie kompresory chłodnicze. Adsorbenty chemiczne ze względu na swoją objętość i koszty eksploatacji nie są stosowane w żadnej większej skali produkcyjnej.

Żel krzemionkowy adsorbując wodę wytwarza znaczne ilości ciepła, które z kolei zmniejszają jego chłonność. Żel krzemionkowy przeto nie uchodzi za dobry adsorbent wody tam, gdzie chodzi o wychwytywanie znacznych ilości wody w ograniczonym czasie. Jeżeli jednak substancję tę ochładzać w czasie procesu adsorpcji, to okaże się ona bardzo wartościowym środkiem, który może związać wodę w ilości do 30% swojej wagi. Przez zastosowanie małego urządzenia chłodniczego można z powodzeniem posługiwać się żelem krzemionkowym w średniej wielkości urządzeniach liofilizacji plazmy.⁵⁾

Wymrażanie pary wodnej jest niewątpliwie najszerzej stosowanym sposobem jej usuwania z aparatury suszącej. Wymrażanie to w niektórych warunkach można osiągnąć przez dodawanie do większej objętości alkoholu stałego dwutlenku węgla i przepompowanie tej mieszaniny chłodzącej przez rury kondensora. Na ogół jednak stosuje się mechaniczne urządzenia chłodnicze, które mogą pracować w sposób bezpośredni lub pośredni.

W sposobie pierwszym rozprężenie czynnika chłodniczego następuje wprost do rur kondensora¹⁰⁾, w drugim — pierwotnie schładzane są solanka lub alkohol, które następnie cyrkulują poprzez rury kondensora.⁷⁾ Drugi sposób jest lepszy, gdyż nawet w przypadku chwilowej awarii urządzenia chłodniczego schłodzone masy tych substancji pozwolą bezpiecznie usunąć ładunek plazmy z urządzenia liofilizacyjnego.

Temperatura czynnika chłodzącego musi być dostosowana do zdolności pompy i odwrotnie. Z drugiej jednak strony kondensator musi w każdym razie posiadać temperaturę niższą niż osuszana plazma, tak, aby wytworzył się odpowiedni gradient prężności pary. Jeżeli zatem będziemy obniżać temperaturę kondensora, to można będzie zamrozić plazmę do odpowiednio niższej temperatury, co z punktu widzenia zachowania własności biologicznych tego materiału jest wartościowe. Zależność jednak pomiędzy prężnością pary wodnej a jej temperaturą jest tego rodzaju, że nadmierne obniżenie temperatury kondensora okazuje się niepotrzebne i niekorzystne ze względów ekonomicznych. Gdy np. temperatura materiału suszonego wynosi -25° , a temperatura kondensora -40° , to różnica prężności pary na tych dwóch powierzchniach wynosi 0,4 mm Hg; gdy temperaturę kondensora obniżymy do -70° , to tę samą różnicę prężności pary osiągniemy przy temperaturze plazmy -30° . Znaczne więc obniżenie temperatury kondensora pozwala na niewielkie tylko obniżenie temperatury zamrożenia plazmy.

Organizacja produkcji suchej plazmy

Produkcja suchej plazmy składa się z trzech zasadniczych elementów: zbierania plazmy, właściwego suszenia (liofilizacji) oraz ostatecznego opakowania i zabezpieczenia preparatu. Celem właściwej produkcji jest wolny od cech toksycznych pełnowartościowy środek leczniczy, który może być przechowywany przez kilka lat w stanie niezmienionym. Bardzo ważną sprawą z punktu widzenia służby zdrowia, zarówno cywilnej jak wojskowej, jest mocność podania tego środka choremu szybko w każdych okolicznościach.

Plazma jest zbierana w stacjach krwiodawstwa na terenie całego kraju. Przeciętnie od jednego krwiodawcy pobiera się około 300 ml. krwi, z której, w zależności od sposobu separowania plazmy, można uzyskać od 130 do 160 ml. plazmy. Zarówno w czasie pobierania krwi jak i odciągania plazmy zachowywane są wszelkie przepisy aseptyki, obecność bowiem drobnoustrojów nawet typu niechorobotwórczego wyklucza stosowanie terapeutyczne plazmy czy krwi pełnej.

Oddzielenie plazmy od elementów morfotycznych krwi (krwinek czerwonych i białych) jest konieczne ze względu na to, że delikatna ich struktura nie pozwala na liofilizację; zwłaszcza krwinki czerwone w czasie zamrażania pękają, tak że po wysuszeniu otrzymałoby się produkt odpowiadający krwi zhemolizowanej, który nie może być podawany choremu dożylnie. Istnieją zasadniczo dwa sposoby oddzielania plazmy od krwinek. Pierwszym z nich jest dekantacja. Krwinki czerwone we krwi, która wskutek dodania cytrynianu nie posiada zdolności samoistnego krzepnięcia, osiadają na dnie naczynia. Proces osadzania krwinek jest zazwyczaj zakończony po upływie 24 godzin, kiedy można przy pomocy długiej cienkiej igły prawie całkowicie odciągnąć warstwę plazmy. Sposób ten nie pozwala na pełne odciąg-

nięcie plazmy, posiada jednak tę zaletę, że pozostałe krwinki, jako nieuszkodzone, mogą być wykorzystane dla celów terapeutycznych. Przez odciąganie można uzyskać zaledwie około 75—80% całkowitej ilości plazmy. Wydajność tę można podnieść przez odwirowanie krwi w naczyniu, do którego została pobrana pierwotnie, upakowując krwinki ściślej na dnie. Przepustowość tego procesu jest jednak stosunkowo niewielka i bywa on stosowany raczej dorywczo niż jako metoda zasadnicza.

Pełną wydajność plazmy można osiągnąć przez wirowanie krwi na odpowiednim separatorze, np. typu de Laval o przystosowanym odpowiednio wirniku. Ujemną stroną tego systemu jest jednak niszczenie krwinek. Poza tym jednak wirowanie krwi na separatorze ciągłego przepływu posiada wszelkie zalety dla produkcji przemysłowej; jest to system ciągły, prosty w użyciu i nie wymagający specjalnych kwalifikacji ze strony obsługi. Jest ekonomiczny i daje większą gwarancję jakości produkcji w warunkach pracy na dużą skalę. Dla szerszego wprowadzenia wymaga jednak rozwiązania problemu wykorzystywania powstałej masy krwinkowej.

Oddzielona plazma jest rozlewana w odpowiednie naczynia, przy czym stanowią one zarówno ostateczne opakowanie jak i naczynie, w którym przeprowadza się liofilizację. Jest to konieczne z tego względu, że liofilizowana plazma jest materiałem silnie higroskopijnym i przesypywanie jej po wysuszeniu w ostateczne flakony pociągałoby za sobą jej zawilgotnienie, znacznie zmniejszające trwałość produktu. Ponieważ ostateczne opakowanie plazmy ze względów praktycznych winno mieć stosunkowo nieduży otwór, który można by łatwo zamknąć hermetycznie, suszenie plazmy odbywa się w stosunkowo niekorzystnych warunkach i proces ogrzewania musi być dosyć znacznie przedłużony.

W czasie suszenia i w czasie zamykania ostatecznego butelek z plazmą musi być zachowana bezwzględna aseptyka. Najlepsze zabezpieczenie przed zakażeniem bakteryjnym stanowi zamknięcie otworu butelki tzw. filtrem bakteryjnym złożonym z kilku warstw gazy. Zamknięcie takie, zwłaszcza przy stosunkowo niedużym otworze butelki (około 40 mm w butelkach polskich), prowadziłyby do wytworzenia bardzo wielkich oporów dla przepływu pary z zamrożonej plazmy do kondensatora. Z tego też względu nie stosuje się obecnie filtrów bakteryjnych, natomiast prowadzi się proces załadowania plazmy do suszenia oraz jej zamykanie w warunkach całkowicie wyjałowionego otoczenia. Osiąga się to przez kilkagodzinne wyjaławianie zarówno pomieszczenia aparatury, jak i wnętrza komór osuszających promieniami pozafioletowymi.

Ostateczne zamknięcie butelek z wysuszoną plazmą ma pierwszorzędne znaczenie dla trwałości produktu. Racjonalnym zamknięciem jest korek z dobrego gatunku gumy, odpowiedniego kształtu, dodatkowo przymocowany do butelki zakrętką metalową (jak w Polsce), kapslem

metalowym lub wywiniełym kołnierzem gumowym. Idealnym zamknięciem z punktu widzenia szczelności jest przechowywanie plazmy w szklanych ampułkach o zatopionych ujściach, jak to jest stosowane w ZSRR.

Niektóre preparaty plazmy, zwłaszcza produkcji okresu wojny, były wypuszczane na rynek w butelkach, z wnętrza których wypompowano powietrze.

Sposób ten miał zwiększyć trwałość plazmy wskutek zapobiegania procesowi oksydacji. W praktyce jednak kłopotliwy ten sposób wykazał istotną wadę, mianowicie próżnia w butelkach powodowała zwiększoną dyfuzję pary wodnej z otoczenia. W rezultacie trzeba było korki gumowe zabezpieczać dodatkowo specjalnym smarem silikonowym. Korzystne wydaje się zabezpieczenie suchej plazmy przed oksydacją za pomocą wypompowania powietrza i napełnienia butelki do lekko podwyższonego ciśnienia czystym azotem. Gdy jednak plazma jest wysuszona do wilgotności poniżej 1% wody resztkowej — dodatkowe zabezpieczenia nie wydają się konieczne.

* * *

Produkcja suchej plazmy ludzkiej stanowi jedno z większych osiągnięć biochemii stosowanej. Sucha plazma jest lekiem tak samo wartościowym terapeutycznie jak plazma naturalna, nie ustępuje wartością krwi pełnej w znakomitej większości przypadków chorobowych (z wyjątkiem pewnych rzadszych zaburzeń układu krwiotwórczego). Jednocześnie posiada ona tę wyższość nad krwią pełną, że przelewanie jej jest znacznie bezpieczniejsze — przede wszystkim w wyniku tego, że dla przelania plazmy nie odgrywa roli zgodność względnie niezgodność grupowa krwi, sprawa, jak wiadomo, o znaczeniu zasadniczym w przypadku transfuzji krwi.

Nieograniczony okres przechowywania suchej plazmy w porównaniu z krótkim okresem przechowywania krwi pełnej podkreśla wyższość ekonomiczną tego preparatu.

Literatura

1. A. A. Bagdasarow, M. S. Dulcyn, P. M. Alperin, W. W. Winogradow, F. L. Łoginowa: Sowr. problemy gemat. i piereliw. krowi 20, 21 (1944)
2. J. Craigie; Brit. J. Exp. Path. 12, 75 (1931)
3. E. A. Grochowa: Trudy Ukr. Inst. im. Miecznikowa, 1, 15 (1935)
4. E. W. Flosdorf, S. Mudd: J. immunol. 34, 469 (1938)
5. J. M. Hill, D. C. Pfeiffer: Amer. J. int. Med. 14, 201 (1940)
6. S. G. Kolesow: Wysusziwanie mikroorganizmow i biopreparatow — Selchozgiz 1952.
7. R. I. N. Greaves: Med. Res. Council Spec. Rep. Ser. nr. 258 (1946)
8. M. M. Strumia, J. J. Mc Graw: J. Lab. Clin. Med. 28, 1140 (1943)
9. E. Flosdorf, F. Stockes, S. Mudd: J. Am. Med. Ass. 115, 1095 (1940).
10. N. N. Titow: Z. Miasn. i moloczn. prom. 6, 20 (1946)

*Zapoznaj się z bogatą literaturą techniczną
naszego kraju budującego socjalizm.*

Analityczne oznaczanie kwaśnego pirofosforanu sodowego

A. Swinarski i W. Smulek

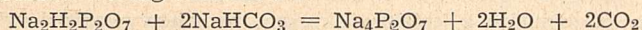
Dotychczas stosowana w naszym przemyśle metoda określania stopnia czystości kwaśnego pirofosforanu sodowego przez oznaczanie zawartości procentowej P_2O_5 okazała się niewystarczająca. Wobec tego sprawdzono metodę opisaną w literaturze i przystosowano ją do ilościowego oznaczania kwaśnego pirofosforanu sodowego przez miareczkowanie. Metoda polega na miareczkowaniu kwasu siarkowego uwolnionego w reakcji kwaśnego pirofosforanu sodowego z siarczanem cynkowym.

Применяемый до сих пор в нашей промышленности метод определения степени чистоты кислого пирогосфата натрия определением содержания (в процентах) P_2O_5 оказался недостаточным. В виду этого проверен метод описанный в литературе с целью применения его для количественного титриметрического определения кислого пирогосфата натрия. Метод основан на титровании серной кислоты получаемой в реакции кислого пирогосфата натрия с серно-кислым цинком.

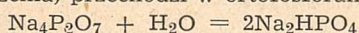
The method of determining the degree of purity of sodium dihydrogen pyrophosphate by determination of P_2O_5 , applied as yet in Polish industry proved to be insufficient. Therefore a method described in the literature has been verified and adapted to quantitative determining sodium dihydrogen pyrophosphate by titration. The method consists in the titration of sulphuric acid released in the reaction of sodium dihydrogen pyrophosphate with zinc sulphate.

Kwaśny pirofosforan sodowy $Na_2H_2P_2O_7$ jest głównym składnikiem szeroko używanych proszków do pieczenia, w których znajduje się w mieszaninie z kwaśnym węglanem sodowym. Taki proszek do pieczenia może być przechowywany w suchym miejscu bardzo długo bez ujemnych skutków dla jego jakości, gdyż żaden ze składników nie wykazuje własności higroskopijnych. Proszek ten, rozpuszczony w wodzie lub wymieszany z wilgotnym ciastem, wydziela dwutlenek węgla. Powoduje to spulchnianie się (rośnięcie) ciasta.

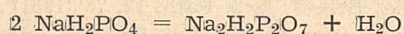
Zachodzi wówczas reakcja między dwoma składnikami proszku według schematu:



Otrzymany obojętny pirofosforan sodowy (pod wpływem wilgoci ciasta oraz temperatury powstałej w czasie pieczenia) przechodzi w ortofosforan dwusodowy.

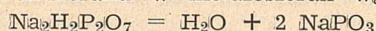


Kwaśny pirofosforan sodowy otrzymuje się przemysłowo drogą prażenia ortofosforanu jednosodowego w temperaturze 200–220°



Gdy zbyt krótki jest okres prażenia lub zbyt niska temperatura prażenia, reakcja nie przebiega do końca i otrzymujemy w gotowym produkcie znaczne domieszki nieprzereagowanego ortofosforanu jednosodowego.

Zachodzi także możliwość miejscowego przegrzania prażonej masy powyżej temperatury 220°, co powoduje przejście pirofosforanu w metafosforan wg schematu:



Domieszka zarówno ortofosforanów jak i metafosforanów jest dla jakości proszku do pieczenia szkodliwa, gdyż zmniejsza jego zdolność wydzielania dwutlenku węgla.

Do chwili obecnej przy kontroli produkcji oraz przy kontroli analitycznej zwracano głównie uwagę na zanieczyszczenie obcymi jonami, jakie mogły znaleźć się w produkcie w zależności od stosowanej metody produkcyjnej, surowców wyjściowych i tworzywa aparatury. Podano normy dla górnej granicy takich zanieczyszczeń, jak As^{+++} , Fe^{+++} , So_4 — oraz metale ciężkie.

Nie oznaczano natomiast możliwych zanieczyszczeń solami orto lub metafosforowymi. Przy określaniu zawartości kwaśnego pirofosforanu sodowego zadowalano się określeniem procentowej zawartości P_2O_5 . Ponieważ

czysty kwaśny pirofosforan sodowy powinien posiadać 63,7% P_2O_5 produkt uważano za dobry, jeżeli wykazywał zawartość P_2O_5 w granicach 60–63%.

Na tabeli 1 przedstawiono obok czystego kwaśnego pirofosforanu sodowego szereg mieszanin o różnej procentowej zawartości ortofosforanu jednosodowego i metafosforanu sodowego. Ogólna zawartość P_2O_5 we wszystkich tych mieszaninach tak nieznacznie odbiega od zawartości P_2O_5 w czystym kwaśnym pirofosforanie sodowym, że przy obecnych przepisach analitycznych wszystkie te mieszanki uważane będą za kwaśny pirofosforan sodowy. W zestawionych mieszankach uwzględniono tylko te produkty, które skutkiem wadliwie prowadzonej produkcji mogą się znaleźć w gotowym produkcie handlowym.

Tabela 1.

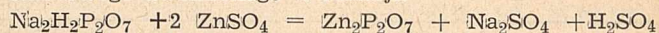
Skład mieszanki	Ogólna zawart. P_2O_5 w %
kwaśny pirofosforan sodowy czysty	63,7
94% $Na_2H_2P_2O_7$ (zanieczyszczenia: woda, SiO_2 , mąka itd)	60,4
80% $Na_2H_2P_2O_7$ — 10% NaH_2PO_4 — 10% $NaPO_3$	63,8
50% $Na_2H_2P_2O_7$ — 30% NaH_2PO_4 — 20% $NaPO_3$	63,5
50% $Na_2H_2P_2O_7$ — 50% NaH_2PO_4	61,45
40% $Na_2H_2P_2O_7$ — 60% NaH_2PO_4	61,00

Przytoczone zestawienie ilustruje w sposób dostatecznie jasny, do jak fałszywych wniosków doprowadzić może określanie czystości kwaśnego pirofosforanu sodowego przez oznaczanie tylko zawartości P_2O_5 .

W Zakładzie Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu M.K. w Toruniu sprawdzono opisaną w literaturze metodę¹⁾ i przystosowano ją do ilościowego oznaczania kwaśnego pirofosforanu sodowego przez miareczkowanie.

Omówienie metody

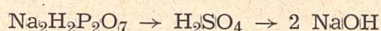
Metoda polega na miareczkowym oznaczaniu kwasu siarkowego uwolnionego w reakcji:



Ilość uwolnionego w reakcji kwasu siarkowego jest równoważna ilości użytego kwaśnego pirofosforanu sodowego.

Można ją oznaczyć miareczkowo przy pomocy wodorotlenku sodowego. Poza tym w reakcji wytrąca się biały nierozpuszczalny w wodzie osad obojętnego pirofosforanu cynkowego.

Z powyższej reakcji wynika, że jednej gramocząsteczce kwaśnego pirofosforanu sodowego odpowiada dwiema gramocząsteczki wodorotlenku sodowego.



Używany do wytrącania osadu siarczan cynkowy rozpuszcza się dobrze w wodzie przy $\text{pH} = 3,8$. Przy wyższym pH następuje hydroliza i wytrącają się zasadowe sole cynkowe. Reakcję więc przemiany kwaśnego pirofosforanu sodowego na pirofosforan cynkowy prowadzić trzeba przy $\text{pH} = 3,8$, czyli wodny roztwór kwaśnego pirofosforanu sodowego (pH bliskie 4,3) należy przez zakwaszenie doprowadzić dożądanego $\text{pH} = 3,8$. Uwolniony w czasie reakcji kwas siarkowy obniży odpowiednio pH środowiska. Miareczkowanie tego kwasu siarkowego prowadzić więc trzeba przy pomocy wodorotlenku sodowego tylko do $\text{pH} = 3,8$ który to punkt będzie odpowiadał zobojętnieniu całkowitej ilości wydzielonego kwasu siarkowego. Miareczkowanie najlepiej prowadzić przy użyciu pH -metru; pH -metr potrzebny jest także do nastawienia zarówno badanego roztworu kwaśnego pirofosforanu sodowego jak i roztworu siarczanu cynkowego na żądane $\text{pH} = 3,8$ przez zakwaszenie kwasem solnym. Zamiast pH -metru można przy miareczkowaniu posługiwać się wskaźnikami, a mianowicie błękitem bromofenolowym (pH średnio = 3,8) lub oranżem metylowym (pH średnio = 3,4). Używając tego ostatniego otrzymuje się wyniki nieco rozbieżne lecz wystarczająco dokładne dla normalnej kontroli produkcji.

Oprócz pirofosforanów tę samą reakcję dają z siarczanem cynkowym tylko polifosforany, natomiast nie dają jej ortofosforany, które stanowią najczęstsze zanieczyszczenie handlowego kwaśnego pirofosforanu sodowego. Ważne jest także, że obojętne pirofosforany sodowe nie mogą wyzwalać kwasu siarkowego. Stanowią one bowiem możliwy składnik handlowego kwaśnego pirofosforanu sodowego w przypadku, gdy użyty jako surowiec ortofosforan jednosodowy był zanieczyszczony ortofosforanem dwusodowym.

Wykonanie oznaczenia

Aparatura i odczynniki

1. pH -metr o zakresie działania poniżej $\text{pH} = 7$
2. Biureta i kolby miarowe
3. Roztwór 0,2 n HCl
4. Roztwór 0,1 n NaOH
5. Roztwór 12,5% ZnSO_4 nastawiony na $\text{pH} = 3,8$
6. Wskaźniki: błękit bromofenolowy lub oranż metylowy.

Miareczkowanie

Odważa się 1 g handlowego kwaśnego pirofosforanu sodowego i rozpuszcza w około 75 ml wody. Następnie posługując się pH -metrem nastawia się badany roztwór przy pomocy kwasu solnego na $\text{pH} = 3,8$ i dopełnia do 100 ml wodą destylowaną.

Do pobranych pipetą 10 ml badanego roztworu (0,1 g próby) dodaje się około 2 ml roztworu siarczanu cynkowego. Wytrąca się biały osad, który osiada na dnie naczynia.

Następnie przeprowadza się miareczkowanie roztworu przy pomocy pH -metru 0,1 n ługiem sodowym aż do osiągnięcia $\text{pH} = 3,8$.

Zamiast pH -metru można posługiwać się także wyżej podanymi wskaźnikami, jednak wówczas wyniki są nieco mniej dokładne. Przy zachowaniu ilości i stężeń

odczynników podanych w przepisie badana próba zawiera:

$$\% \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 = X \cdot 11,099 \quad [X = \text{ilość ml } 0,1 \text{ n ługu sodowego}]$$

Kontrolne oznaczenie wagowe

Otrzymany wynik miareczkowania można sprawdzić odsączając wytrącony osad $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, który po przemyciu i wysuszeniu spala się i praży w tyglu do stałej masy. Z masy osadu przez przeliczenie otrzymujemy zawartość $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Zgodność wyników miareczkowania i oznaczenia wagowego w granicach błędu analitycznego świadczy o tym, że produkt nie zawiera polifosforanów.

$$\% \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 = X \cdot 728,4 \quad [X = \text{masa osadu w g}]$$

Porównanie wyników

Przeprowadzając oznaczenia porównawcze: przy pomocy pH -metru, przy użyciu wskaźników, wagowo jako $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, wreszcie sprawdzając przez miareczkowanie konduktometryczne otrzymano dla handlowego preparatu kwaśnego pirofosforanu sodowego następujące średnie wyniki:

Stopień czystości preparatu przy:

- | | |
|--|-------|
| a) użyciu pH -metru | 97,6% |
| b) wagowo jako $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | 98,5% |
| c) wskaźnik błękit bromofenolowy | 97,8% |
| d) wskaźnik oranż metylowy | 96,5% |
| e) konduktometrycznie | 98,2% |

Jak wynika z powyższego zestawienia, wszystkie wyniki są zbliżone w granicach błędu analitycznego. Najdalej odbiegają od średniej wyniki otrzymane przy użyciu oranżu metylowego

Zastosowanie nowej metody do kontroli produkcji

Z opisanych poniżej doświadczeń wynika, jak ważnym czynnikiem kontroli produkcji może stać się opracowana metoda. Do próby wzięto wyjściowy materiał produkcyjny — ortofosforan jednosodowy oczyszczony przez podwójną rekrytalizację.

Materiał ten prażono w ciągu 1 — 2 — 3 — do 8 godzin w temperaturze 200—220°.

Co godzinę pobierano średnią próbkę prażonej masy i poddawano analizie miareczkowej metodą wyżej opisaną. Jednocześnie w pobranej próbce oznaczano P_2O_5 . Wyniki zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2.

Czas prażenia w godzinach	Wynik analizy miareczkowej w % $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	% zawartość P_2O_5 w próbce
1	92,0	62,4
2	94,6	62,3
3	96,8	62,3
4	97,8	62,1
5	98,2	62,4
6	98,3	62,3
8	98,0	62,4

Z tabeli 2 wynika, że zastosowanie metody miareczkowej pozwala na ścisłą kontrolę przebiegu prażenia, czego dotychczas stosowana metoda oznaczania procentowej zawartości P_2O_5 w produkcie nie spełniała.

Zarzucenie w analizach kontrolnych oznaczania procentowej zawartości P_2O_5 pozwoli ponadto na znaczne skrócenie czasu wykonania oznaczenia kontrolnego, które w metodzie miareczkowej wynosi zaledwie 45 minut.

Literatura

- 1) Russel N. Bell: Anal. Chem. 19, 97 (1947)

Sulfonowanie benzenu

R. Sierbin

Reakcja monosulfonowania benzenu była tematem wielu prac. Najczęściej obecnie stosowany proces sulfonowania par benzenu odznacza się dużym współczynnikiem wykorzystania H_2SO_4 . Instalacja pracująca metodą emulgowania płynnego benzenu, po przeróbce wymagającej nieznacznych nakładów inwestycyjnych, może być użyta do sulfonowania par benzenu metodą Zacharowa.

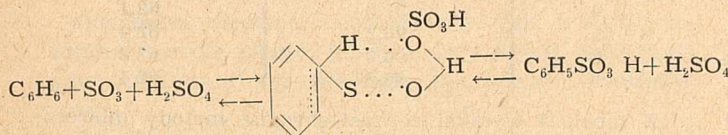
Реакция моносulfирования была темой многих работ. Наиболее часто применяемый в настоящее время процесс sulfирования паров бензола отличается большим коэффициентом использования H_2SO_4 . Достаточно незначительная модификация оборудования по методу эмульгирования жидкого бензола, чтобы сделать его пригодным для sulfирования бензола методом Захарова.

The reaction of monosulphonation of benzene was subject of many research. The most applied process of benzene vapour sulphonation is distinguished by high coefficient of H_2SO_4 utilization. Apparatus used for the method of liquid benzene emulgation may be (after insignificant adjustment) applied for sulphonation of benzene vapour by Zacharow method.

Reakcja sulfonowania benzenu należy do rzędu klasycznych reakcji: stosuje się ją najczęściej celem otrzymania mono- i dwusulfokwasów. Należy jednak stwierdzić, że i dzisiaj spotyka się instalacje przemysłowe pracujące starym sposobem, który uniemożliwia racjonalne zużycie kwasu siarkowego. Znalazienie bardziej ekonomicznego sposobu było tematem szeregu prac badawczych. Umożliwiły one prawie całkowite wykorzystanie środka sulfonującego.

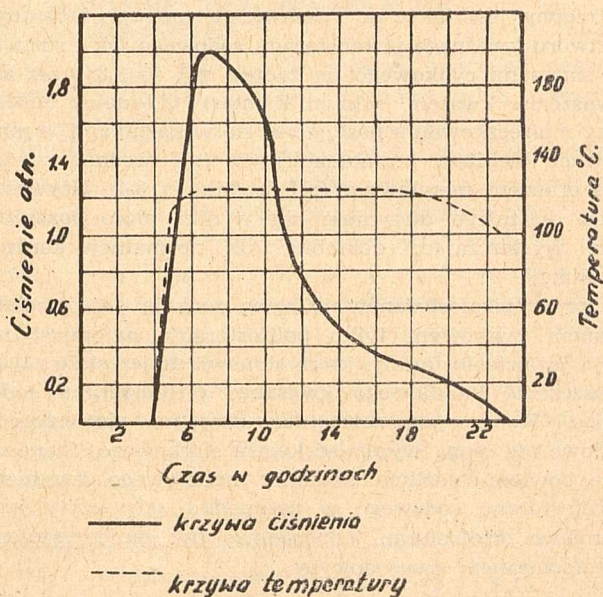
Poświęcono także dużo uwagi mechanizmowi wchodzenia grupy sulfonowej w pierścień benzenowy. Zacharow stwierdza w końcowych produktach sulfonacji obecność ukrytego benzenu, sposoby wykrywania którego różnią się od stosowanych dla benzenu wolnego lub mechanicznie rozpuszczonego i wyjaśnia to przechodem procesu w dwóch etapach (1). Pierwsze stadium to tworzenie się połączenia kompleksowego. Powstały kompleks pod wpływem nadmiaru kwasu siarkowego (posiadającego własność odciągania wody) przechodzi w produkt końcowy. Obniżenie stężenia kwasu wpływa na przebieg reakcji stwarzając warunki, w których szybkość powstawania kompleksu jest większa od drugiego stadium procesu. Z chwilą zmniejszenia się stężenia kwasu do 73–74%, następuje całkowite wstrzymanie tworzenia się sulfokwasu (przy sulfonowaniu benzenu przez emulgowanie). Rozkładające działanie nadmiaru wody kładzie kres i pierwszej części reakcji uniemożliwiając nagromadzenie zbyt wielkiej ilości połączenia kompleksowego.

Według Sziłowa (2) reakcja sulfonowania i hydrolizy sulfokwasów może być przedstawiona w następujący sposób:



Należy jednak stwierdzić, że dotychczas schemat procesu nie został ostatecznie ustalony.

Powszechnie znaną a zarazem najstarszą metodą sulfonowania benzenu jest emulgowanie go w stężonym kwasie siarkowym. Proces przeprowadza się w stalowych ewentualnie żeliwnych aparatach, ogrzewanych lub chłodzonych przy pomocy płaszcza. Benzen powoli dodaje się do kwasu siarkowego utrzymując temperaturę masy reakcyjnej w granicach 62–68°C. Z chwilą dodania całości benzenu podnosi się ostrożnie temperaturę



Rys. 1 — Wykres ciśnienia oraz temperatury w procesie sulfonowania benzenu metodą Eichmana.

do 100°. Dobrze emulgowanie przy pomocy mieszadła propelerowego sprzyja szybkiemu ukończeniu reakcji. Zakończeniem reakcji nazywamy osiągnięcie stanu równowagi.

Wydzielenie z masy posulfonacyjnej końcowego produktu związane jest z usunięciem nieprzereagowanego kwasu. Zbędny kwas siarkowy zobojętnia się wapnem. Widzimy więc, że oprócz zniszczenia kwasu siarkowego dla operacji oczyszczania zużywa się świeży surowiec a także pewną ilość energii i siły roboczej.

Współczynnik wykorzystania kwasu siarkowego, w warunkach procesu sulfonowania podanych poprzednio, zależy w dużej mierze od jego stężenia pierwotnego. Współczynnik ten dla monohydratu wynosi 55%, dla kwasu 94% spada do 40% obniżając się w stale zwiększającym się stopniu wraz ze zmniejszaniem stężenia kwasu pierwotnego (patrz tab. 1).

Najprostszym sposobem uniknięcia wielkich ilości kwasu odpadowego jest użycie bardziej stężonego środka sulfonującego (oleum). Jeszcze lepszy rezultat osiąga się przez jednoczesne zaostrożenie fizycznych warunków prowadzenia reakcji. Eichman przeprowadza operację

Tablica 1.

Sulfonowanie benzenu (156 g) metodą emulgowania go w stężonym H_2SO_4 . Końcowa temperatura procesu 108-110°C (1).

H_2SO_4	294 g	300 g	327 g	346 g	368 g	392 g
Czas pobrania próbeki godz.	Stężenie H_2SO_4 użytego do reakcji					
	100%	98%	90%	85%	80%	75%
	H_2SO_4 w środowisku reakcyjnym					
0	1,012	0,9807	0,9003	0,8511	0,8005	0,7518
2	0,7320	0,7411	0,7346	0,7439	0,7518	0,7342
4	0,5675	0,5992	0,6271	0,6512	0,6812	0,7020
6	0,4666	0,5031	0,5438	0,5708	0,6433	0,6918
8	0,3960	0,4146	0,4823	0,5225	0,6002	0,6882
10	0,3108	0,3308	0,4398	0,4951	0,5832	0,6831
12	0,2742	0,3002	0,3998	0,4635	0,5612	0,6830
14	0,2503	0,2781	0,3829	0,4538	0,5430	0,6830
16	0,2380	0,2506	0,3792	0,4305	0,6360	
18	0,2330	0,2503	0,3792	0,4304	0,5360	
20	0,2330	0,2503	0,3792			
22			0,3790			

w temperaturze 120—130°C stosując minimalny nadmiar benzenu. (rys 1) Ciśnienie w sulfonatorze waha się w granicach 1—2 at. W wyniku oszczędność zużywanego dotychczas w procesie kwasu wynosi 23%. Spryskow używa 23—27% oleum oraz w dalszym ciągu podnosi temperaturę reakcji (162—163°C) w obecności nadmiaru benzenu. W tych warunkach osiąga prawie całkowite zu-

życie środka sulfonującego (4). Produkty reakcji nie zawierają dwusulfokwasu. (p. tab. 2)

Okoliczność tworzenia się wody w procesie sulfonowania benzenu kwasem siarkowym była powodem badań bezpośredniego sulfonowania przy pomocy SO_3 . Doświadczenia Planowskiego i Kagana wykazały, że przy sulfonowaniu benzenu parowym SO_3 otrzymuje się znaczne ilości sulfonu (5). Stosowanie wysokich temperatur (350—360°C) w obecności katalizatora — azbestu powoduje tworzenie się mieszaniny 1, 2 i 3-sulfokwasów (6). Zbadano także przechodzenie procesu w obecności rozcieńczalników takich jak chloroform (7), dioksan (8) lub SO_2 (9). Wymienione sposoby przeprowadzenia reakcji nie znalazły zastosowania w przemyśle.

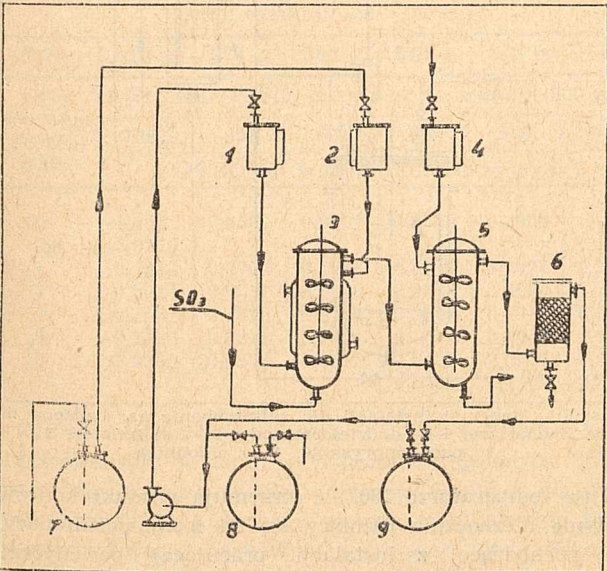
Wykorzystując rozpuszczalność sulfokwasu w benzenie (10) opracowano ekstrakcyjny sposób sulfonowania ciągłego (11). Polega on na ekstrahowaniu ze środowiska reakcyjnego sulfokwasu nadmiarem benzenu. Kwas monosulfonowy wymywa się z roztworu benzenowego wodą otrzymując czysty, techniczny produkt. Metoda ta została usprawniona przez zastosowanie stałego załączenia kwasu w sulfonatorze przy pomocy SO_3 (5). Przedtem odpuszczano kwas odpadkowy (o mocy 70—77%) i stężano g w specjalnej dodatkowej instalacji. (rys. 2).

Znany jest cały szereg sposobów polepszenia współczynnika zużycia kwasu siarkowego przez usuwanie z

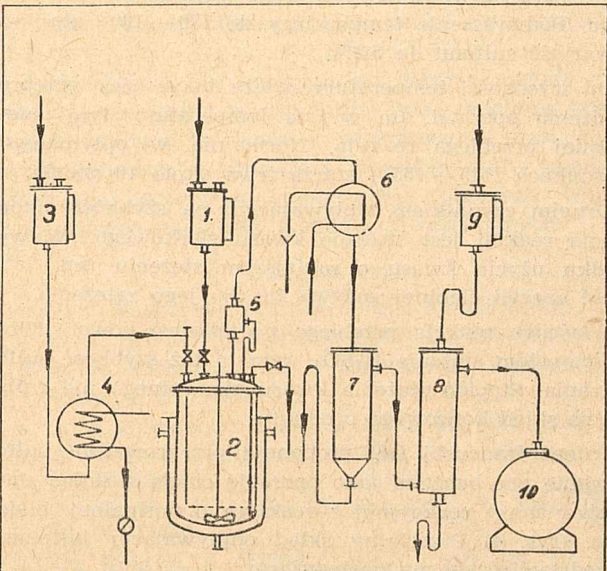
Tablica 2.

Sulfonowanie benzenu przy pomocy oleum (ciśnienie rob. 7—8 at.)

Wzięto					Czas reakcji w godz.	Skład sulfomasy w %					Stężenie H. SO ₄ (resztowe- go) w %
nr	Oleum		Benzen			Sulfo- kwasu	Benzenu	H ₂ SO ₄	Sulfonu	Wody	
	g	Zaw. swobod- nego SO ₃ w %	g	Części na 1 część oleum							
69	2,863	27,0	2,901	1,16	3	73,0	11,8	8,3	1,6	5,3	61,1
67	2,500	27,0	2,696	1,41	3	66,1	21,0	7,5	0,6	4,8	61,2
71	2,961	22,6	2,840	1,15	9	78,5	9,1	4,9	1,1	6,4	43,4
70	2,933	22,6	2,902	1,18	9	78,2	10,6	4,0	0,7	6,5	38,2
68	2,477	27,0	2,959	1,42	9	72,8	17,6	3,2	0,8	5,6	39,7



Rys. 2 — Uproszczony schemat instalacji dla sulfonowania benzenu metodą ekstrakcyjną. 1, 2 — mierniki benzenu, 3 — sulfonator, 4 — miernik wody, 5 — ekstraktor, 6 — wieżyczka dla osuszania zawracanego benzenu, 7, 8, 9 — zbiorniki magazynowe benzenu.



Rys. 3 — Schemat instalacji periodycznej dla sulfonowania par benzenu. 1 — miernik H_2SO_4 , 2 — sulfonator, 3 — miernik benzenu, 4 — wyparnik benzenu, 5 — łapacz odprysków, 6 — chłodnica, 7 — oddzielacz wody, 8 — zbiórka do neutralizowania, 9 — miernik ługu sodowego, 10 — zbiornik zawracanego benzenu.

środowiska reakcji tworzącej się wody. Należy tu wymienić sulfonowanie benzenu z zastosowaniem próżni (12), czy też przepuszczanie przez środowisko reakcji obojętnego gazu porywającego wodę (13). Największe jednak znaczenie dla przemysłu posiada proces sulfonowania par benzenu. Proces ten, po raz pierwszy opracowany przez Güyot (15), stał się tematem szeregu modyfikacji nie naruszających jednak jego charakteru. Sposób Güyot polega na przepuszczaniu par benzenu przez warstwę ogrzanego H_2SO_4 . Ulatniające się pary nadmiaru benzenu unoszą ze sobą wodę reakcyjną.

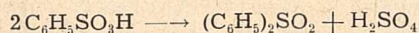
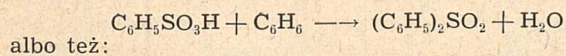
Uproszczony schemat instalacji periodycznej dla sulfonowania par benzenu umieszczony jest na rysunku 3. Przebieg technologiczny procesu przedstawia się następująco:

Pary benzenu o temperaturze $120-125^\circ\text{C}$ podawane są przy pomocy pierścieniowej rozdrabniarki do sulfonatora zaopatrzonych w propelerowe mieszadło. Łapacz kropeł zainstalowany na przewodzie odprowadzającym nadmiar par do kondensatora zatrzymuje porwane mechanicznie cząstki masy reakcyjnej. Kondensat par benzenu wraz z uniesioną wodą spływa do rozdzielacza. Woda zostaje usunięta, benzen zaś po zneutralizowaniu przy pomocy roztworu ługu sodowego zawracany jest powtórnie do procesu. W wyniku otrzymuje się sulfomasę o typowym składzie:

kwask benzenosulfonowy	90 — 93%
kwask benzenodwusulfonowy	około 1%
sulfon	do 1%
swobodny H_2SO_4	2 — 4%
woda :	1 — 2%

Mieszanina posulfonacyjna zawiera drobne ilości benzenu mechanicznie rozpuszczonego.

Tworzenie się sulfonu w wyniku reakcji ubocznej przedstawić można przy pomocy następującego równania:



Według Eichmana i Bogdanowa (3) mieszanina poreakcyjna z szarży otrzymanej w zakresie temperatur $145-150^\circ$ zawiera jedynie 1,55% tego produktu ubocznego. Podwyższenie temperatury do $170-180^\circ$ zwiększa zawartość sulfonu do 5,2%.

Od wysokości temperatury zależy także czas przeprowadzenia operacji. Im wyższa temperatura tym energiczniej przebiega reakcja. Normalnie w optymalnych warunkach ($145-155^\circ$) szarża trwa około 10 godzin.

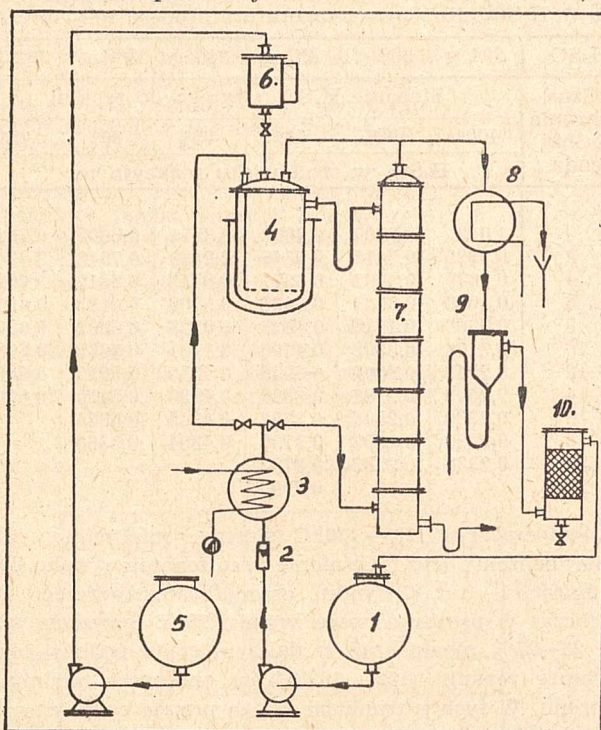
Drugim czynnikiem wpływającym na szybkość ukończenia reakcji jest stężenie kwasu siarkowego. W wypadku użycia kwasu o mniejszym stężeniu (np. 75%) część energii cieplnej zużywa się dla jego zateżenia.

Właściwa reakcja przebiega początkowo powoli. Wraz ze wzrostem stężenia H_2SO_4 wzrasta też szybkość sulfonowania. Stopień stężenia kwasu pierwotnego nie wpływa na skład końcowego produktu.

Patent francuski (15) proponuje przeprowadzać sulfonowanie par benzenu jako operację ciągłą stosując stały odpływ masy reakcyjnej z reaktora o normalnej budowie. (rys. 4) Przeciętny skład odpływającej sulfomasy przedstawiać się ma następująco:

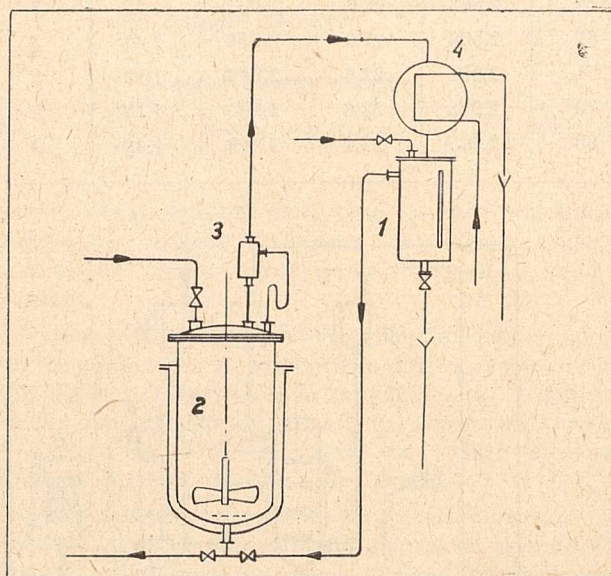
kwask benzenosulfonowy	80, 2%
sulfon	1,10%
swobodny H_2SO_4	14,30%

woda	4,35%
benzen rozpuszczony	0,05%



Rys. 4 — Schemat instalacji ciągłej dla sulfonowania par benzenu. 1 — zbiornik benzenu, 2 — przepływomierz, 3 — wyparnik benzenu, 4 — sulfonator, 5 — zbiornik kwasu siarkowego, 6 — miernik H_2SO_4 , 7 — sulfonator wieżowy, 8 — chłodnica, 9 — oddzielacz wody, 10 — wieża do neutralizowania.

Celem zmniejszenia stosunkowo dużych ilości kwasu wolnego, można poddawać spływającą z reaktora mieszaninę wtórnemu sulfonowaniu — na przykład w aparacie systemu wieżowego. Planowski i Kagan (16) przeprowadzają tę operację w wieży złożonej z siedmiu sek-



Rys. 5 — Schemat instalacji dla sulfonowania par benzenu metodą Zacharowa. 1 — oddzielacz wody, 2 — sulfonator, 3 — łapacz odprysków, 4 — chłodnica.

cji (w temperaturze 180°) i otrzymują produkt końcowy jedynie nieznacznie różniący się od masy posulfonacyjnej pochodzącej z instalacji pracującej periodycznie. Także cały proces sulfonowania par benzenu bez rozbięcia go na operację wstępną (sulfonowania w reaktorze o normalnie spotykanej budowie) można przeprowadzić w aparacie systemu wieżowego (17). Produkt i w tym

wypadku odznacza się małą zawartością wolnego H_2SO_4 .

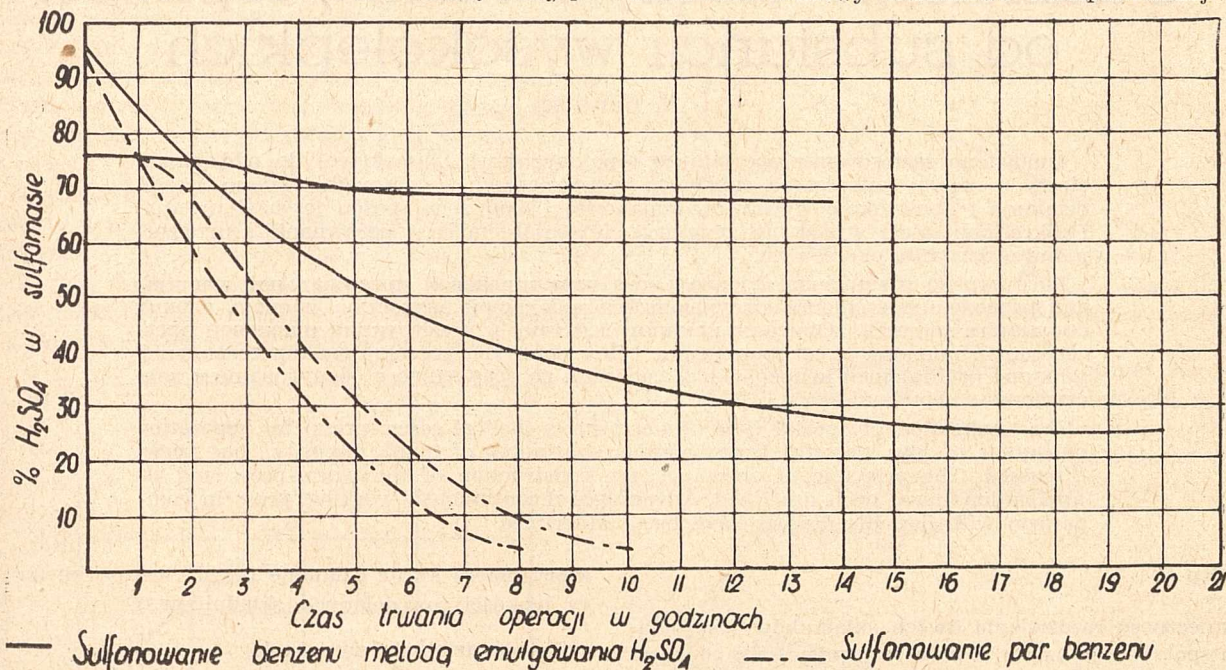
Aby uniknąć budowy dość skomplikowanej instalacji potrzebnej dla przeprowadzenia sulfonowania par benzenu, Zacharow modyfikuje proces podając do reakcji ciekły benzen (1). (rys. 5) Schemat aparatury niezbędnej dla przeprowadzenia operacji odznacza się prostotą. Benzen skierowany do sulfonatora gwałtownie paruje pobierając potrzebną energię cieplną z otaczającej go masy reakcyjnej. Nadmiar par benzenu wraz z uniesioną wodą, po

sulfonowanie benzenu przy pomocy oleum

pod ciśnieniem par benzenu 51-52 g

sulfonowanie metodą Spryskowa 51-52 g

Ilość SO_3 konieczna dla przesulfonowania tej samej ilości benzenu metodą ekstrakcyjną jest nieco wyższa od wartości teoretycznej (50,3 g), podobnie zresztą jak przy sulfonowaniu par benzenu. Mimo jednak możliwości odzyskiwania normalnie traconego produktu ubocznego — sulfonu, nie znalazła ona szerszego zastosowania. Konieczność budowy stosunkowo skomplikowanej apa-



Rys. 6 — Wykres wyczerpywania się H_2SO_4 w mieszaninie reakcyjnej przy sulfonowaniu benzenu.

przejściu przez łapacz, skrapla się w chłodnicy i spływa jako kondensat do rozdzielacza, z którego benzen bezpośrednio zawracany jest do procesu. Produkt końcowy jak i warunki fizyczne przeprowadzenia operacji nie różnią się od normalnie stosowanych przy sulfonowaniu par benzenu. (p. tab. 3).

Tablica 3.
Sulfonowanie par benzenu metodą Zacharowa
(temp. reakcji 130—135°C.)

C_6H_6	412 g	370 g	365 g	345 g	325 g	310 g
Czas poprania próbki godz.	Stężenie H_2SO_4 zużytego do reakcji (500 g)					
	100%	95%	90%	85%	80%	75%
	H_2SO_4 w środowisku reakcyjnym					
0	1,002	0,9507	0,9001	0,8513	0,8002	0,7497
0,5	0,8270					
1	0,7613	0,7702	0,7638	0,8102	0,7997	0,7492
2	0,5911	0,6011	0,6042	0,6673	0,6880	0,7113
4	0,3201	0,3415	0,3500	0,3844	0,4010	0,4326
6	0,1122	0,1272	0,1681	0,1815	0,1903	0,2098
8	0,0305	0,0332	0,0312	0,0438	0,0672	0,0869
				0,0335	0,0348	0,0389

Porównanie ogólnego zużycia SO_3 na jednostkę przesulfonowanego benzenu w poprzednio opisanych metodach daje ciekawe wyniki. Jeżeli na przykład dla przesulfonowania 49 g benzenu metodą emulgowania go w stężonym kwasie siarkowym zużywamy 100 g SO_3 zawartego w monohydracie, to dla innych opisanych metod wartość ta będzie o wiele mniejsza np.

sulfonowanie benzenu pod ciśnieniem metodą Eichmana 77 g

ratury oraz duże ilości benzenu krążącego (obieg 20-30-krotny) i związane z tym straty surowca wpłynęły hamująco na jej rozpowszechnienie.

Proces opracowany przez Spryskowa odznacza się także dużym współczynnikiem wykorzystania środka sulfonującego. Do jego przeprowadzenia niezbędne jest jednak użycie oleum. Wymagana jest także aparatura ciśnieniowa. Nadmiar benzenu w wysokiej temperaturze konieczny do prawidłowego przeprowadzenia reakcji wywołuje wzrost ciśnienia, które waha się w granicach 7-8 at.

Sulfonowanie par benzenu jest obecnie metodą powszechnie stosowaną w przemyśle. Duże znaczenie posiada także odmiana tej metody wprowadzona przez Zacharowa. Prostota jej umożliwia przeróbkę starej aparatury pracującej sposobem emulgowania płynnego benzenu przy małym nakładzie środków inwestycyjnych.

Literatura

1. A. J. Zacharow: *Ż. Chim. Prom.* 6, 1648 (1929)
2. E. A. Sziłow: *Dokł. A. N. SSSR* 18, 643 (1939)
3. R. K. Eichman, M. J. Pogdanow: *Anilinokrasocz, Prom.* 4, 366 (1934)
4. A. A. Spryskow: *Ż. obszcz. Chim.* 10, 1371 (1940)
5. A. N. Planowski, S. Z. Kagan, *Prom. organ. Chim.* 7, 296 (1940)
6. A. W. Topcziew, Ja. M. Pauszkin: *Ż. Prikl. Chim.* 12, 64 (1939)
7. Ch. Courtot, J. Bonnet: *Compt. rend.* 182, 855 (1926)
8. C. M. Suter, P. B. Evans., J. M. Kiefer: *J. Am. Chem. Soc.* 60, 538 (1938)
9. J. Ross, J. H. Percy, R. L. Brandt, A. I. Gebhart, J. E. Mitchell, S. Yolles: *Ind. Eng. Ch.* 34, 926 (1942)

10. T. Mazoński, E. Sucharda: Przem. Chem. 18, 478 (1934)
11. A. E. Peterkin: Ind. Eng. Ch. 16, 738 (1918)
12. The Barrett Co patent 90298 (1921 r.), Zbl. 1922, IV 836
13. The Barrett Co U.S.P. 1503937 (1924 r.)
14. A. Güyot. Chimie et. Ind. 2, 879 (1919)
15. Compagnie des Produits Chimiques, patent N 341074, 1921 r.
16. A. N. Planowski, S. Z. Kagan: Chim. Prom. (1944), nr 9, 5.
17. H. Grogins, Unit Processes in Organic Synthesis. New York and London, 1947.

Oddzielanie cieczy o niskiej lepkości od substancji wysokolepkich

K. Bendisz

Omówiono zastosowanie specjalnego typu wyciskarki ślimakowej do oddzielania cieczy o niskiej lepkości od substancji wysokolepkich, żywicznych. Podano zasadę działania i konstrukcję wyciskarki ślimakowej i omówiono sposób jej użytkowania. Podkreślono zalety wyciskarki pracującej w sposób ciągły w porównaniu z urządzeniami o działaniu okresowym.

Рассмотрено применение специального рода шнековой прессовальной машины для разделения жидкости отличающейся небольшой вязкостью и очень вязких смолистых веществ. Описаны принцип действия и конструкция шнековой прессовальной машины и ее применение. Подчеркнуты достоинства прессовальной машины работающей непрерывным способом по сравнению с оборудованием действующим периодически.

The application of special type of worm-press (helical screw-press) for separation of liquids of low viscosity from resinous substances of high viscosity has been discussed. The principle of operation, the construction of the worm-press and its applications have been described. Advantages of continuously working press in comparison with periodic devices have been underlined.

Wstęp

Konieczność rozdzielania dwóch składników jest zadaniem spotykanym często w procesach przemysłu chemicznego i innych.

Zagadnienie to jest bardzo szerokie i posiada wiele rozwiązań w zależności przede wszystkim od własności, a właściwie od różnicy własności rozdzielanych substancji³⁾. Im różnice te są większe, tym oczywiście rozdział jest łatwiejszy i ekonomiczniejszy.

Do oddzielania cieczy o niskiej lepkości od substancji stałych mających postać ziarn, kryształów lub substancji o charakterze włóknistym, jak również w wielu innych wypadkach wystarczają na ogół typowe i od dawna znane urządzenia i maszyny, jak odstożniki, cedzidla, prasy filtracyjne, prasy półkowe, wirówki itp. W niektórych jednak przypadkach sposoby te zawodzą i należy uciec się do rozwiązań specjalnych. Taki przypadek zachodzi np. przy oddzielaniu roztworu soli od substancji wysokolepkich żywicznych występujących przy produkcji garbników syntetycznych. Dwa składniki tworzą tu mieszaninę, w której roztwór soli rozproszony jest w postaci drobnych pęcherzyków w wysokolepkiej masie żywicy. Charakterystyczną cechą jest tu duża różnica lepkości obu składników. Lepkość roztworu soli w temperaturze 50°C wynosi około 3 cp, natomiast lepkość żywicy w tej samej temperaturze jest rzędu kilkudziesięciu tysięcy cp. Ciężary właściwe obu składników są zbliżone i wynoszą około 1,3 g/cm³.

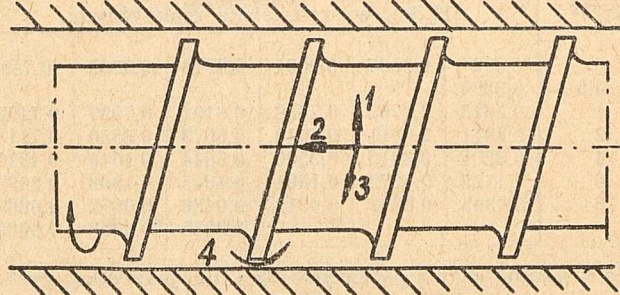
Zbliżone ciężary właściwe, a szczególnie charakter substancji żywicznej zdolnej do szybkiego zalepiania wszelkiego rodzaju cedzideł i filtrów, ograniczają możliwość stosowania wymienionych uprzednio urządzeń. Konieczność jednoczesnego usunięcia soli nie pozwala zastosować również metody odparowania. Praktyczny egzamin zdał tu dopiero specjalny typ wyciskarki ślimakowej,

który opiera swoje działanie przede wszystkim na różnicy lepkości rozdzielanych składników.²⁾

Zasady działania wyciskarki

Dla zrozumienia zasady działania wyciskarki należy pokrótce zdać sobie sprawę z funkcji samego ślimaka, który obecnie stosowany jest w całym szeregu różnych maszyn wypierając dawne urządzenia pracujące w sposób nieciągły i mniej wydajne.

Dawniej uważano, że ślimak obracający się w zamkniętym cylindrze spełnia jedynie rolę tłoka działającego w sposób ciągły, a więc tylko przesuwałę wprowadzoną w punkcie początkowym masę ku przodowi⁵⁾. W rzeczywistości jednak jednorodna substancja wykonuje wewnątrz ślimaka szereg ruchów złożonych, które schematycznie zaznaczone są na rys. 1.⁴⁾ Rozróżnia się tu następujące ruchy masy: 1. obwodowy, 2. ku przodowi równoległy do osi ślimaka, 3. wsteczny wewnątrz zwojów, 4. wsteczny w szczelinie między ślimakiem a obudową.



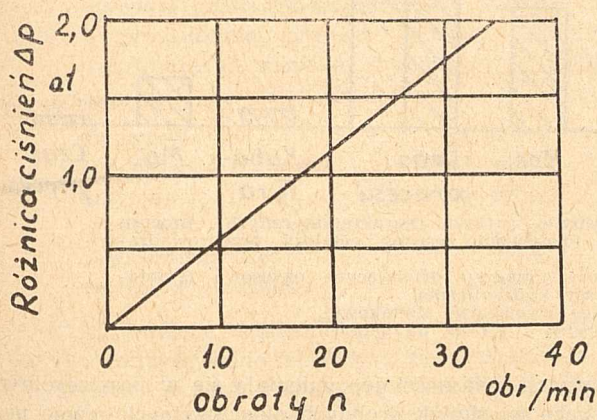
Rys. 1 — Główne ruchy masy wewnątrz wyciskarki ślimakowej
1 — ruch obwodowy
2 — „ ku przodowi
3 — „ wsteczny wewnątrz zwojów
4 — „ wsteczny między ślimakiem a obudową

Gdy wylot ślimaka jest otwarty, mówimy o swobodnym przesuwaniu masy, przy czym wydajność na jeden obrót ślimaka wynosi:

$$W = 1/2 V \cdot \cos \alpha$$

gdzie V jest objętością przestrzeni międzyzwojowej odpowiadającej jednemu skokowi w cm^3 , a α — kątem pochylenia zwojów. Z doświadczeń wynika, że W zależy jedynie od kształtu zarysu zwojów ślimaka, natomiast nie zależy ani od jego długości L , ani od lepkości substancji η .

Wydażność na jednostkę czasu wyraża się wzorem: $q_0 = W \cdot n$, gdzie n jest ilością obrotów ślimaka na minutę. Przy dławieniu wylotu część masy cofa się w szczelinie między zwojami a obudową oraz wewnątrz zwojów, wydażność ślimaka spada, natomiast powstaje różnica ciśnień w masie tłoczonej pomiędzy wlotem a wylotem. Spadek ciśnienia jest przy tym skierowany przeciwnie do ruchu masy. Zachowanie się danego ślimaka przy tłoczeniu można przedstawić przy pomocy charakterystyki wewnętrznej (rys. 2), która podaje zależność między różnicą wytworzonych ciśnień Δp i obrotami n przy całkowitym dławieniu wylotu, czyli w postaci funkcji $\Delta p = f(n)$ (przy $q = 0$) oraz — charakterystyki zewnętrznej (rys. 3), która wyraża związek między różnicą ciśnień a wydażnością ślimaka q przy stałych obrotach $q = f(\Delta p)$ przy $n = \text{const.}$ ¹⁾

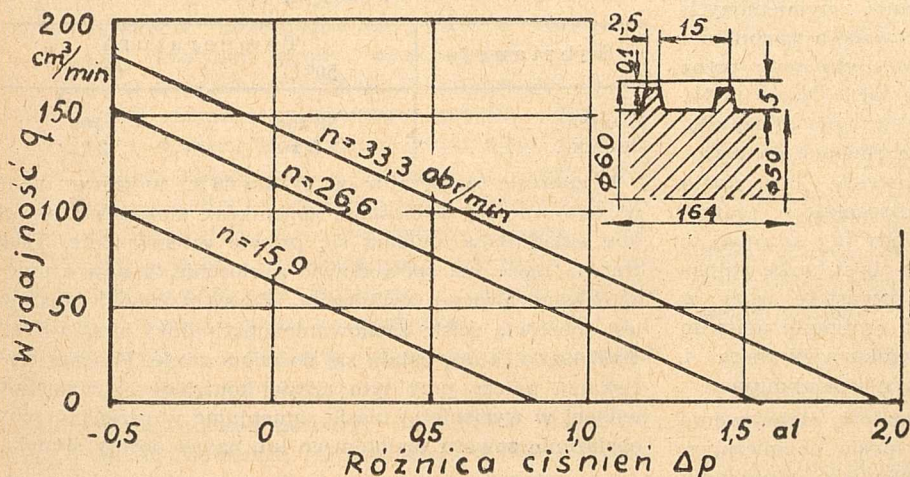


Rys. 2 — Charakterystyka wewnętrzna ślimaka

Podane związki są szczególnymi przypadkami tzw. równania ślimaka:

$$f(\Delta p, q, n) = 0,$$

które wyraża zależność między różnicą ciśnień, wydażnością i obrotami ślimaka.

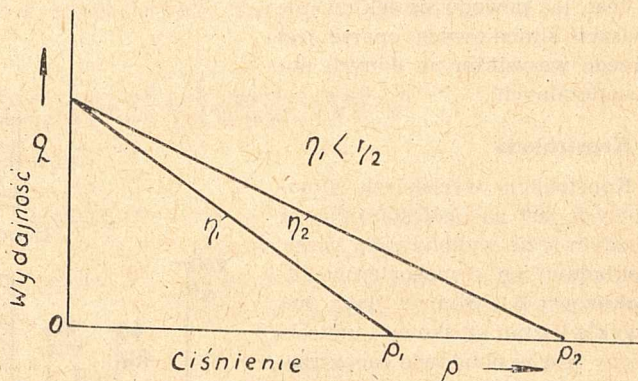


Rys. 3 — Charakterystyka zewnętrzna ślimaka dla oleju o lepkości $\eta = 280$ poise.

Szczególnie interesuje tu nas charakterystyka zewnętrzna. Na kształt jej, położenie i nachylenie mają wpływ następujące czynniki: 1. kształt zarysu zwojów ślimaka, 2. kąt nachylenia zwojów, 3. długość ślimaka,

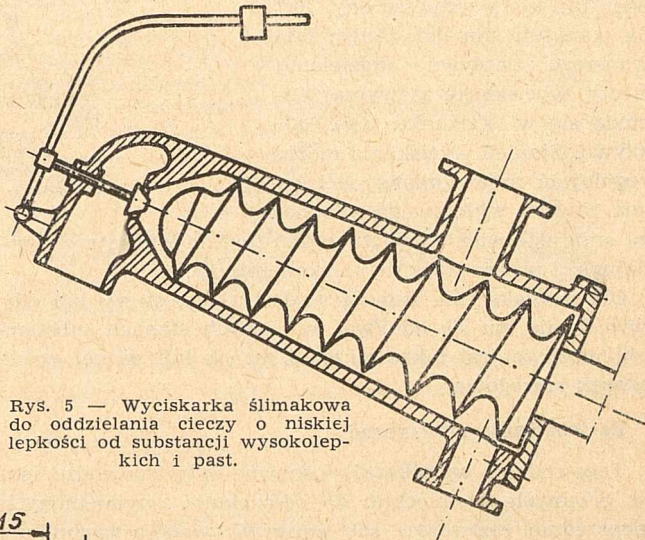
4. luz promieniowy między ślimakiem a cylindrem, 5. obroty i 6. lepkość substancji.

Dla określonego ślimaka i przy stałych jego obrotach, charakterystyka zależy tylko od lepkości substancji. Wpływ ten wyraża się w zmianie nachylenia charakterystyki i to tak, że przy wyższej lepkości nachylenie charakterystyki maleje (rys. 4).



Rys. 4 — Wpływ lepkości na charakterystykę zewnętrzną ślimaka

Ciecz więc o wyższej lepkości jest silniej tłoczona w tym samym ślimaku niż ciecz o niskiej lepkości. Zjawisko to wykorzystane zostało w wymienionej poprzednio wyciskarce ślimakowej (rys. 5) do rozdzielania mieszaniny dwóch cieczy różniących się znacznie lepkością.



Rys. 5 — Wyciskarka ślimakowa do oddzielania cieczy o niskiej lepkości od substancji wysokolepkich i past.

Okazuje się mianowicie, że (przy odpowiednio dobranych elementach ślimaka) mieszanina tego rodzaju cieczy ulega w wyciskarce rozdzielaniu, przy czym do przodu przesuwają się ciecz bardziej lepka, ciecz zaś o niskiej lepkości, słabiej tłoczona przez ślimak, wyciskana jest w kierunku utworzonego spadku ciśnienia, tj. do tyłu ślimaka. Występujące przy tym złożone ruchy substancji i gnienie jej między zwojami sprzyjają wydzielaniu się cieczy z wysokolepkiej masy. Gdyby obie ciecze o różnych lepkościach η_1 i η_2 wprowadzone do ślimaka w postaci

mieszaniny zachowywały się zupełnie niezależnie, wówczas przy dławieniu w zakresie ciśnień od p_1 do p_2 (rys. 4) następowałby zupełny ich rozdział, gdyż do przodu byłby tłoczony tylko składnik o wyższej lepkości η_2 .

W rzeczywistości wpływ wzajemny istnieje (przy zachowaniu jednak ogólnych tendencji) i w rezultacie otrzymujemy rozdział częściowy, zupełnie jednak wydajny. Należy tu zaznaczyć, że ruchy substancji w ślimaku przedstawiają problem o tyle trudny, że dotychczas mimo uproszczonych założeń nie udało się go ująć analitycznie nawet dla substancji podlegających prawu lepkości Newtona. Z tego też powodu projektowanie maszyn ślimakowych oparte jest przede wszystkim na danych doświadczalnych.

Konstrukcja

Konstrukcja wyciskarek ślimakowych jest na ogół staranna; w każdym razie wykonywane są one dokładniej od transporterów ślimakowych.²⁾ Ślimak lany ma zwykle kształt stożkowy i umieszczony jest w obudowie zaopatrzonej najczęściej w rowki spiralne lub podłużne celem zapobieżenia obracaniu się masy wraz ze ślimakiem. Wylot ślimaka dławiony jest zaworem. Wlot dla mieszanki znajduje się przynajmniej o jeden pełny skok przed wylotem dla odcieku, który umieszczony jest na początku ślimaka. Celem łatwiejszego odpływu oddzielanej cieczy, wyciskarkę zazwyczaj pochyla się w kierunku tego odpływu. Stopień wyciskania można regulować przez zmianę obciążenia zaworu wylotowego. Jednak za silne zdławienie wylotu może zbyt zmniejszyć wydajność i proces staje się nieekonomiczny.

Dla powiększenia stopnia rozdziału obu cieczy lub gdy wyciskanie ma się odbywać w różnych stanach substancji, możliwe jest także łączenie dwóch lub więcej wyciskarek szeregowo.

Zastosowania praktyczne

Tego rodzaju wyciskarki stosowane były z powodzeniem w przemyśle niemieckim do oddzielania wymienionych poprzednio roztworów soli od żywcowatych garbników syntetycznych. Przy jednorazowym przejściu masy przez wyciskarkę wilgotność zmieniała się od 41% do 30%. Wobec uzyskania dobrych wyników w tym przemyśle, maszynę tę zastosowano w Niemczech również do wyrobu prochu nitroglicerynowego. Mianowicie tzw. ciasto prochowe złożone z nitrogliceryny, nitrocelulozy, centralitu (albo innych żelatynizatorów) i wody (tej ostatniej w ilości około 30%) przepuszczano przez wyciskarkę ślimakową. W ten sposób zredukowano zawartość wody w cieście prochowym z 30% do 8%, co ogromnie ułatwiło następne ugniatanie ciasta w gniotownikach Wernera i Pfeiderera oraz walcowanie osuszające i żelatynujące.

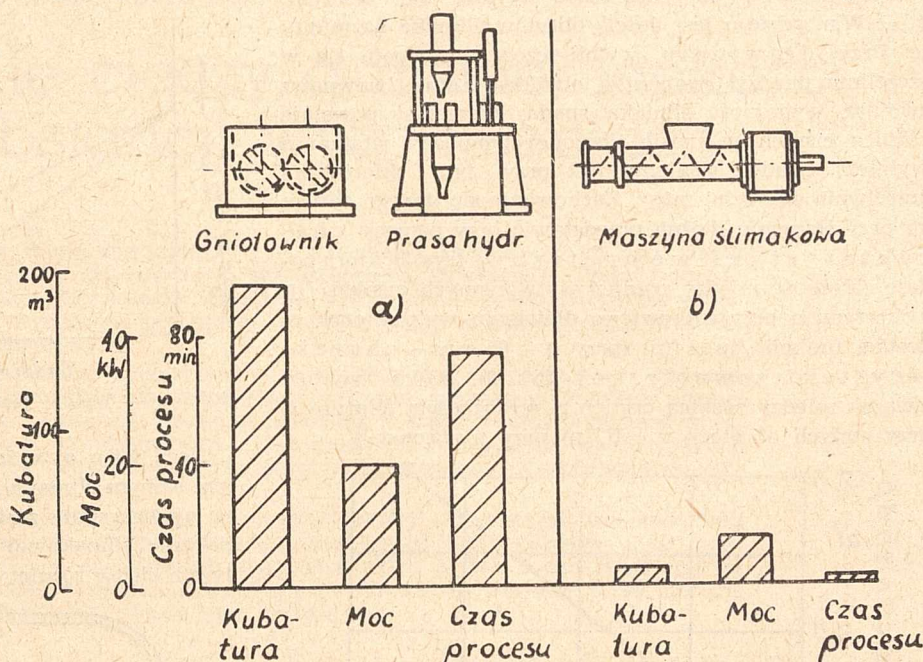
Tego rodzaju wygniataarki mogą znaleźć zastosowanie w całym szeregu procesów w przemyśle chemicznym, gdzie często spotykamy się z zagadnieniem oddzielania lepkich żywic od niskolepkich cieczy.

Uwagi o użytkowaniu wyciskarki

Prawidłowe działanie wyciskarki zależy zarówno od doboru właściwego dla przerabianej substancji ślimaka,

jak i od staranności obsługi. Zasadniczo danym własnościom substancji, a szczególnie danej jej lepkości odpowiada ściśle tylko jeden ślimak i określone jego obroty, przy których uzyskuje się najlepsze wyniki wyciskania.

Praktycznie jeden ślimak daje zadowalające wyniki dla pewnego zakresu tych własności, ale zbyt duże odchylenia są niedopuszczalne. Przy produkcji nawet tej samej



Rys. 6 — Zestawienie wartości charakterystycznych procesu żelatynowania i formowania estrów celulozy przeprowadzanego:

- przy pomocy urządzeń działających okresowo (gniotowniki i prasy hydrauliczne),
- przy pomocy wyciskarki ślimakowej.

Skala produkcyjna: 100 kg na godzinę.

substancji, własności jej zmieniają się w poszczególnych partiach na skutek drobnych nieuchwytnych różnic prowadzenia procesu. Szczególnie duży wpływ na własności substancji, a zwłaszcza na decydującą tu lepkość, ma temperatura. W tablicy 1 zestawiono przykładowo wpływ temperatury na lepkość roztworów soli i żywic garbników syntetycznych.

Tablica 1.
Lepkość w cp

Substancja	Temperatura	
	50° C	60° C
Żywica	38 000	7 700
Odciek	3,4	2,7

W zakresie temperatur od 50° do 60°C, w którym winno odbywać się wyciskanie garbników, stosunek lepkości obu składników zmienia się prawie czterokrotnie. Taka zmiana może już spowodować zakłócenie, a nawet uniemożliwienie procesu wyciskania. Z tego względu konieczne jest, możliwe ściśle zachowanie optymalnej temperatury wyciskania, którą ustala się doświadczalnie. Podczas wyciskania należy przy tym często kontrolować zawartość wilgoci w wyciśniętej masie, zmieniając w razie potrzeby obciążenie zaworu wylotowego lub nawet obroty ślimaka.

Zalety maszyn ślimakowych w porównaniu z urządzeniami działającymi okresowo

Opisana wyciskarka, jako maszyna ślimakowa pracująca w sposób ciągły, posiada poza tym wszelkie zalety w porównaniu z urządzeniami działającymi okresowo.

Przykład przedstawiony na rys. 6 stanowi pewną ilustrację tych zalet.

Zestawione tu wartości charakterystyczne dla procesu żelatynowania i formowania estrów celulozy przeprowadzonego przy pomocy urządzeń działających okresowo, tj. gniotownika i prasy hydraulicznej oraz — przy pomocy maszyny ślimakowej wykazują wyraźnie wyższość tej ostatniej.

Kauczuk poliizobutylenowy

J. Michałowska

OTRZYMYWANIE

1. Izobutylen

Głównym surowcem do otrzymywania kauczuku poliizobutylenowego jest izobutylen. Izobutylen otrzymuje się w przemyśle z frakcji C₄, wydzielonej z mieszaniny gazów powstających przy przeróbce ropy naftowej metodą krakingu czy pirolizy. Skład frakcji C₄ zależy od rodzaju surowca, poddawanego procesowi rozkładu i od warunków prowadzenia procesu. Według Smirnowa¹²⁾ skład frakcji C₄ może się zmieniać w następujących granicach:

dwuwinył	14—41%
izobutylen	12—40%
butyleny	25—55%
propylen	5%
węglowodory C ₅	7%
wyższe węglowodory	2—55%

Dalszym źródłem izobutyleny są: butan, izobutan i butyleny otrzymywane nie tylko z gazów krakingowych, lecz również i z gazu naturalnego. Z butanu można uzyskać duże ilości izobutyleny i butylenów przez zastosowanie katalitycznego procesu odwadniania i izomeryzacji. Przerób izobutanu na izobutylen polega na termicznym rozkładzie izobutanu w temperaturze 350—450°C wobec katalizatora — tlenku chromu⁶⁾. W wyniku tego procesu otrzymuje się izobutylen w mieszaninie z wodorem.

Źródłem izobutyleny mogą być także uboczne produkty wielu procesów przemysłowych. Np. w Niemczech w czasie ostatniej wojny otrzymywano izobutylen w wielkich ilościach z alkoholu izobutylenowego, pochodzącego z wysokociśnieniowego procesu Fischera-Tropscha⁷⁾. Alkohol izobutylenowy odwadniano na izobutylen metodą katalityczną. Otrzymany tą drogą izobutylen był produktem o czystości 98%. Izobutylen w pokojowej temperaturze jest bezbarwnym gazem o specyficznym zapachu i właściwościach fizycznych bardzo zbliżonych do właściwości butadienu i innych olefinów o czterech atomach węgla w cząsteczce.

Według Blouta i Marka⁸⁾ własności fizyczne izobutyleny są podane na tabeli 1.

Wielkocząsteczkowe polimery izobutyleny nazywane są ogólnie w Niemczech „Oppanolem“, w Stanach Zjednoczonych „Vistanexem“, a w Anglii „Izolenem“.

Niemcy produkowali w czasie wojny następujące rodzaje „oppanolów“

„Oppanol B“ — kopolimer izobutyleny i dwuizobutyleny
„Oppanol C“ — polimer eteru winylo-izobutylenowego

Literatura

1. K. Riess, W. Meskat.: Chem. Ing. Technik 23, 205 (1951)
2. K. Riess, R. Erdmenger: VDI Zeitschr. 93, 633 (1951)
3. A. G. Kasatkina: Osnownyje processy i apparaty chemiczskoj technologii. G. Ch. I. Moskwa 1950
4. D. Grant, W. Walker: Plastics Progress (1951), 245
5. F. Weber: Die Technik 2, 456 (1947)

„Oppanol O“ — mieszanina 90% „oppanolu B“ i 10% polistyrenu

„Oppanol U“ — kopolimer izobutyleny z izoprenem i butadienem (produkcja doświadczalna)

Tabela 1.

Własności fizyczne izobutyleny	
Ciepota cząsteczkowa	56,100
Temperatura wrzenia w °C przy p=760 mm	—6,90
Temper. zamarzania w °C przy p=760 mm	—140,4
Gęstość względem powietrza w temp. 15,6°C	2,011
Współczynnik rozszerzalności w granicach —17,6°C + 10°C	1,872 × 10 ⁻³
Ciepłota krytyczna w atmosferach	39,5
Temperatura krytyczna w °C	144,8
Gęstość krytyczna g/ml	0,234
Granice wybuchowości mierzone zawartością procentową w powietrzu	1,7—9,0
Współczynnik refrakcji n _D ²⁵	1,3814
Ciepłota właściwa cal/gram (dla cieczy)	0,555
Utajone ciepło parowania cal/gram	95,8
Ciepłota powstawania gazu w 25 °C kcal/mol	—3,343
Ciepłota spalania gazu w 25 °C kcal/mol	646,051
Ciepłota topnienia kcal/mol	1,4175
Ciepłota parowania w 25 °C kcal/mol	4,92

Znany obecnie w Stanach Zjednoczonych „Kauczuk butylowy“ jest kopolimerem izobutyleny z butadienem.

2. Historyczny rozwój metod polimeryzacji izobutyleny

Pierwsze próby polimeryzacji izobutyleny przeprowadził w roku 1873 Butlerow¹³⁾ przy użyciu stężonego H₂SO₄ jako katalizatora procesu. W wyniku tak prowadzonej reakcji otrzymał produkty ciekłe o małej cząsteczce — dimery i trimery.

Dalsze prace nad polimeryzacją izobutyleny prowadził Lebedew¹⁴⁾, który badał polimeryzację węglowodorów nienasyconych wobec florydyny. Lebedew na podstawie swoich doświadczeń wyprowadził bardzo ważne wnioski:

1. Powstawanie wielkocząsteczkowych polimerów izobutyleny zachodzi poprzez pośrednie formy polimerów: dimery, trimery itd.
2. Z różnych niskocząsteczkowych polimerów izobutyleny tylko dimer polimeryzuje dalej wobec florydyny, a inne niskocząsteczkowe polimery niezdolne są same do dalszej polimeryzacji i mogą dawać związki wielkocząsteczkowe tylko w obecności monomeru lub dimeru.

3. Proces polimeryzacji izobutyleny w obecności flo-rydyny jest procesem odwracalnym. Szybkość depolimeryzacji przy podwyższaniu temperatury rośnie szybciej niż szybkość polimeryzacji, tak że powyżej 200°C powstają warunki, które sprzyjają tylko depolimeryzacji. Naodwrot wraz z obniżaniem temperatury tworzą się warunki bardziej sprzyjające polimeryzacji.

Ten nadzwyczaj ważny wniosek naprowadził Lebedewa na pomysł zbadania polimeryzacji izobutyleny wobec flo-rydyny w bardzo niskich temperaturach rzędu od -25°C do -125°C. W ten sposób Lebedew był już na drodze do odkrycia nowego typu syntetycznego kauczuku — przedwczesna śmierć nie pozwoliła mu jednak dokończyć rozpoczętych doświadczeń.

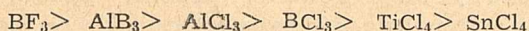
W ślad za pracami Lebedewa i w innych krajach zaczęto badać polimeryzację izobutyleny w niskich temperaturach i wobec różnych katalizatorów np. BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 .

W roku 1937 Otto i Muller-Cunradi¹⁰⁾ wydali pierwszy patent na temat metody otrzymywania poliizobutyleny o charakterze zbliżonym do ciała stałego i ciężarze cząsteczkowym 10.000.

Dalsze patenty Oil Develop. Co. i IG Farbenindustrie⁹⁾ przynoszą metody otrzymywania wielkocząsteczkowych poliizobutylenów o własnościach kauczuku.

Obecnie stosowana metoda technologiczna polimeryzacji izobutyleny na związki wielkocząsteczkowe (o ciężarze cząsteczkowym dochodzącym nawet do 400000) opiera się na wynikach wielu badań i obserwacji, z których ważniejsze przytoczymy.

1. Najbardziej aktywnym katalizatorem polimeryzacji izobutyleny jest BF_3 . Polimeryzacja izobutyleny wobec BF_3 należy do najszybszych reakcji znanych w chemii organicznej i w bardzo niskich temperaturach zachodzi nawet z siłą prawie eksplozywną. Katalizatorami procesu polimeryzacji izobutyleny mogą być i inne związki o charakterze kwasów. Według Polanayi i Evansa⁸⁾ siła działania katalitycznego różnych używanych do polimeryzacji związków zmniejsza się w następującej kolejności:



Jak wykazały dalsze badania, inne rodzaje katalizatorów (np. katalizatory wolnorodnikowe typu nadtlenku benzoilu) nie nadają się do polimeryzacji izobutyleny na związki wielkocząsteczkowe.

Tabela 2.

Wpływ temperatury na wielkość ciężaru cząsteczkowego polimerów izobutyleny (katalizator BF_3)

Temperatura w °C	Ciężar cząsteczk. polimeru
-10	10 000
-25	13.000
-45	25 000
-80	80.000
-90	120.000
-105	220.000
-250	400.000

2. Największy wpływ na wielkość ciężaru cząsteczkowego produktów polimeryzacji izobutyleny wywiera

wysokość temperatury w czasie prowadzenia procesu. Produkty o najwyższym ciężarze cząsteczkowym otrzymuje się w najniższej temperaturze, przy czym warto zaznaczyć, że nie zauważono widocznego wzrostu czasu trwania reakcji przy obniżaniu temperatury. Zamieszczona tabela¹⁰⁾ obrazuje wpływ temperatury na wielkość ciężaru cząsteczkowego polimerów (tabela 2).

3. Stopień czystości izobutyleny wywiera również duży wpływ na bieg reakcji polimeryzacji, przy czym obecność innych olefinów np. n-butyleny powoduje zdecydowane obniżenie wzrostu ciężaru cząsteczkowego polimerów (tabela 3).

Tabela 3.

Wpływ n-butyleny na wielkość ciężaru cząsteczkowego poliizobutyleny

Zawartość procentowa n-butyleny	Ciężar cząst. polimeru	Warunki polimeryzacji
0	225.000	temper. -95 °C katalizator BF_3
2	200.000	
10	80.000	
20	55.000	

Obecność dwuizobutyleny w procesie polimeryzacji izobutyleny wywiera jeszcze silniejsze działanie hamujące na wzrost ciężaru cząsteczkowego polimeru. Można by stąd wnioskować, że proces polimeryzacji izobutyleny nie jest procesem stopniowanym, ale przebiega od monomeru do wielkocząsteczkowego polimeru w jednym stadium.

4. Przy otrzymywaniu wielkocząsteczkowych poliizobutylenów powstają wielkie ilości ciepła (ciepło reakcji w temperaturze -78°C wynosi około 10.000 kal/mol). Stwarza to konieczność regulowania biegu procesu np. za pomocą stosowania rozpuszczalników, co daje dobre wyniki, gdyż wpływ temperatury na wielkość ciężaru cząsteczkowego polimerów izobutyleny jest na ogół dużo większy od wpływu rozcieńczenia.

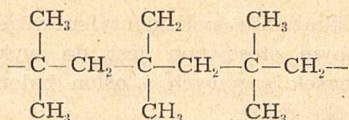
Załączona tabela (tabela 4) obrazuje wpływ rozcieńczenia izobutyleny na wielkość ciężaru cząsteczkowego jego polimerów w procesie prowadzonym w temperaturze -78°C wobec BF_3 przy użyciu solwentnafty, jako rozpuszczalnika⁷⁾.

Tabela 4.

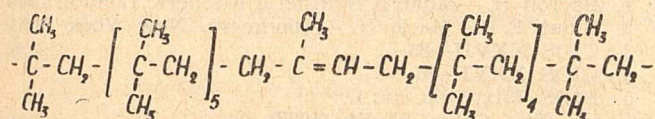
Zawartość procentowa izobutyleny	Ciężar cząsteczkowy polimeru
100	30.000
60	35.000
50	40.000
25	75.000
15	70.000
13	40.000
10	10.000

Jak widać z załączonej tabeli (tabela 4) przy zbyt dużym rozcieńczeniu izobutyleny (stężenie <15%) zaczyna się gwałtowny spadek średniego ciężaru cząsteczkowego polimeru.

5. Na ogół przyjmuje się, że polimery izobutyleny mają budowę tzw „głowę do ogona”¹⁰⁾.



Na taką budowę wskazują badania rentgenograficzne, ostre zaciemnienia dyfrakcji charakterystyczne dla układu, gdzie istnieją uporządkowane elementy krystalizacyjne. Przeczą jednak temu dane uzyskane z termicznego rozkładu poliizobutyleny przy destylacji prowadzonej w temperaturze 300°C. Otrzymane z tego procesu małowartościowe polimery mają budowę „głowa do głowy” i „ogonem do ogona”. Możliwe, że w czasie procesu pirolizy zachodzą pewne przegrupowania cząsteczek; stwierdzono jednak, że dwuizobutylen nie ulega przegrupowaniu w temperaturze 350°C. Budowa kopolimerów izobutyleny z dwuolefinami nie została również dotąd dokładnie wyjaśniona. Jeżeli założymy, że proces polimeryzacji izobutyleny zachodzi „głową do ogona”, to przy użyciu do kopolimeryzacji izoprenu w ilości 10% możliwa jest następująca budowa kopolimeru:



3. Technologiczna metoda polimeryzacji izobutyleny

Metoda technologiczna polimeryzacji izobutyleny, stosowana w czasie ostatniej wojny w Niemczech, polegała na prowadzeniu procesu w obecności ciekłego etylenu używanego w roli czynnika regulującego szybkość i temperaturę reakcji^{3,4,5}.

Izobutylen poddawany polimeryzacji posiadał 98% czystości, podobną czystość musiał wykazywać również i etylen.

Izobutylen zmieszany z równą ilością ciekłego etylenu (oziębionego w chłodniarce amoniakalnej) doprowadzono do temperatury — 80°C i wkraplano na transporter, a w odległości kilkudziesięciu centymetrów wlewano roztwór BF₃ w ciekłym etylenie.

Polimeryzacja (prowadzona pod ciśnieniem atmosferycznym) zachodziła prawie momentalnie, a wytworzone ciepło reakcji powodowało odparowanie etylenu, który następnie skraplano, oczyszczano i zwracano do procesu. Proces parowania etylenu pozwalał utrzymywać temperaturę reakcji w granicach — 80 do — 100°C. Polimeryzacja zachodziła z wydajnością 98%.

Ze względu na szybkie parowanie etylenu — powstający na powierzchni transportera polimer miał charakter gąbczasty. Polimer zeszkrobano mechanicznie i przenoszono do wylączarki, gdzie ulegał przemieszaniu i sprasowaniu na arkusze.

Aby otrzymać polimery izobutyleny o trochę niższym ciężarze cząsteczkowym, stosowano jako dodatek w procesie polimeryzacji niewielkie ilości dwuizobutyleny, który działał hamująco na wzrost ciężaru cząsteczkowego poliizobutyleny. Np. dodatek 0,015% dwuizobutyleny obniżał ciężar cząsteczkowy polimeru z 200.000 do 150.000.

Całkowita produkcja poliizobutylenów w Niemczech wynosiła pod koniec wojny 400 ton/mies. i planowano powiększyć ją do 1200 t/m.

WŁASNOŚCI

Kauczuk poliizobutylenowy posiada ciężar cząsteczkowy od 50.000 do 200.000 i jest elastycznym białym

ciałem stałym bez zapachu i smaku o przeciętnym ciężarze właściwym 0,9 i wyglądzie podobnym do kauczuku („crepe“).

Kauczuk poliizobutylenowy tym się zasadniczo różni od kauczuku naturalnego, że nie posiada zdolności do wulkanizacji, co związane jest z jego budową chemiczną (węglowodór nasycony) w przeciwieństwie do nienasyconego charakteru kauczuku naturalnego. Dla nadania kauczukom poliizobutylenowym zdolności do wulkanizacji prowadzi się kopolimeryzację izobutyleny z niewielkimi ilościami (2—15%) dwuolefinów (izopren, butadien) lub miesza się kauczuk poliizobutylenowy z innymi kauczukami np. naturalnym.

Pewną ujemną cechą kauczuku poliizobutylenowego jest niedostateczna trwałość zachowania formy w podwyższonej temperaturze. Zjawisku temu można jednak przeciwdziałać przez dodanie napełniacza lub zmieszanie kauczuku poliizobutylenowego z innymi rodzajami kauczuków.

Dodatek napełniacza w znacznym stopniu podwyższa trwałość kauczuku poliizobutylenowego, o czym świadczą następujące dane: najwyższe polimery izobutyleny wykazują wytrzymałość na rozciąganie rzędu 60 kg/cm² przy względnym wydłużeniu większym od 1000%. Przy dodaniu do kauczuku większych ilości sadzy (kauczuk poliizobutylenowy odznacza się zdumiewającą pojemnością w odniesieniu do napełniaczy, które można do niego dodawać w ilości większej nawet od 1000%) udaje się podwyższyć jego wytrzymałość na rozciąganie do 110—160 kg/cm² przy nieznacznym obniżeniu względnego wydłużenia (800—900%).

Inne napełniacze, poza sadzą np. talk, nie wykazują wzmacniającego wpływu na poliizobutyleny.

Kauczuk poliizobutylenowy zachowuje swe własności elastyczne w bardzo szerokim zakresie temperatur. Kruchość poliizobutylenów notujemy dopiero w temperaturze poniżej — 60°C. W temperaturze + 100° kauczuki poliizobutylenowe zachowują w pełni swe własności elastyczne, a dopiero w temperaturze wyższej od + 180°C zaczynają mięknąć. Wysoka elastyczność poliizobutylenów stwarza konieczność uplastycznienia ich przed zmieszaniem z innymi składnikami. Zwykle zmiekczacze nie wywierają jednak na poliizobutylen żadnego plastyfikującego działania. Plastyfikację kauczuku poliizobutylenowego prowadzi się drogą ugniatań na walcach w temperaturze 180°C. Poliizobutyleny pod względem rozpuszczalności podobne są do kauczuku naturalnego: rozpuszczają się w węglowodorach alifatycznych i aromatycznych, w pochodnych chlorowcowych i CS₂ po uprzednim spęcznieniu. Pęcznią również w tłuszczach i w olejach roślinnych, ale nie rozpuszczają się w jedno- i wielowodorotlenowych alkoholach, ketonach i eterach.

Wybitną własnością kauczuków poliizobutylenowych jest ich niezrównana odporność na wpływy korozyjne. W 20°C są one odporne na działanie stężonych i rozcieńczonych kwasów (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, CH₃COOH, HCOOH) jak również na działanie żrących ługów, KMnO₄, H₂O₂ i sulfokwasów. Dopiero w temperaturze wyższej od 80°C ulegają działaniu stężonego HNO₃ i H₂SO₄. Wyjątkowa jest również odporność poliizobutylenów na działanie ozonu i tlenu. Odznaczają się one poza tym zupełną nieprzepuszczalnością dla wody i bardzo małą przenikliwością w stosunku do gazów takich, jak wodór, tlen, azot, SO₂, powietrze i para wodna,

Nasycony charakter kauczków poliizobutylenowych przejawia się w bardzo dobrych ich właściwościach elektrycznych. Wykazują one małą stratność dielektryczną i dużą wytrzymałość na przebicie¹¹.

Ważniejsze własności elektryczne poliizobutylenów podane są w tabeli 5.

Tabela 5.
Elektryczne własności poliizobutylenów

Temperatura w °C	Współcz. stratn. przy 800 okresach	Stała dielektr.	Oporność właściwa ohm/cm	Wytrzym. dielektr. kv/cm
90	0,0004	2,3	10 ¹⁵	23
85	0,0005	2,2	10 ¹⁵	—

Kopolimery izobutyleny z dwuolefinami wykazują podobne własności, jak i poliizobutyleny, a przewyższają je pod tym względem, że dają się wulkanizować.

ZASTOSOWANIE

Zastosowanie kauczków poliizobutylenowych dzięki ich specyficznym własnościom jest bardzo wielostronne. Służą one jako materiał kwasoodporny do powlekania zbiorników, rur i przewodów oraz do wyrobu uszczeltek. Kauczuk poliizobutylenowy w postaci arkuszy używany bywa do ochrony murów przed działaniem wody podskórnej.

Niska temperatura łamliwości czyni poliizobutylen użytecznym przy wyrobie węży tlenowych do użytku lotnictwa. Kauczuk poliizobutylenowy sam, lub w mieszaninie z innymi kauczkami używany bywa do produkcji urządzeń elektroizacyjnych (opony i izolacja kabli i przewodów) i wyrobów termoodpornych (węże parowe, prasy transmisyjne, przekładnie).

Mieszanka kauczuku poliizobutylenowego z kauczukiem naturalnym stosowana jest do wykładania rur, do wyrobu masek gazowych i osłon balonów nieprzepuszczalnych dla gazów.

Poliizobutyleny mają również szerokie zastosowanie, jako środki impregnujące dla papieru, drewna, tkanin, jako kleje oraz jako imitacja skóry i linoleum.

Kopolimery izobutyleny z dwuolefinami służą głównie do wyrobu dętek samochodowych. Obecnie prowadzone są badania nad modyfikacją kauczków poliizobutylenowych np. przez chlorowanie. Chlorowane poliizobutyleny o zawartości chloru 50% (przyrost wagowy) zachowują swe własności elastyczne, wykazują dużą odporność na ciepło i są niepalne, dzięki czemu znajdują szerokie zastosowanie do izolacji kabli wysokiego napięcia.

Całkowicie schlorowane poliizobutyleny, zawierające 75% chloru, stanowią biały, kruchy proszek, który jest obiecującym tworzywem w dziedzinie powłok.

Literatura

1. Barron H. — Modern Synthetic Rubbers, London 1949.
2. Blout E.R., Mark H. — Monomers, New York 1951.
3. CIOS XXVII—85
4. CIOS XXVI—76
5. BIOS, Mix. Rep. nr. 1.
6. Ind. Eng. Chem. 25, 54, (1933).
7. J. Am. Chem. Soc. 62, 276, (1940).
8. Nature 157, 102 (1946).
9. Patenty brytyjskie: 540.049/1941, 537.468/1940, 537.497/1940, 539.134/1940, 565.974/1943.
10. Powers P.O. — Synthetic Resins and Rubbers, New York 1945.
11. Scheiber J. — Chemie und Technologie der künstlichen Harze, Stuttgart 1943.
12. Smirnow N.I. — Sinteticheskie kauczuki. Moskwa 1949.
13. Z.R.F.H.O. 5, 187, 302 (1873).
14. Z.R.H.O. 61, 2175 (1929), 62, 1052 (1930).

O dojrzałości wiskozy i metodach jej oznaczania

St. Wydrzycki i Cz. Szczotarski

Opisano dawne i współczesne poglądy na przebieg procesu dojrzewania wiskozy ze szczególnym uwzględnieniem wyników ciekawej pracy badaczy radzieckich. Podano krytyczny przegląd metod oznaczania dojrzałości wiskozy stosowanych w przemyśle wiskozowym oraz wyniki przeprowadzonych badań.

Описаны прежние и современные взгляды на ход процесса созревания вискозы со специальным учетом результатов интересных советских исследований. Подан критический обзор методов определения зрелости вискозы, применяемых в вискозной промышленности и результаты этих исследований.

The former and the modern views on the process of viscose maturing (taking into special account the results of the important work in USSR) have been outlined. A critical survey of the methods of determining viscose maturity applied in viscose industry and the results of research have been given.

Przebieg procesu dojrzewania wiskozy jest jednym z bardziej złożonych i ważnych zagadnień w chemii wiskozy. Posiada on również duże znaczenie technologiczne dla przemysłu włókien sztucznych otrzymywanych sposobem wiskozowym.

Podczas dojrzewania wiskozy zachodzą reakcje chemiczne, których mechanizm nie został dotychczas wyjaśniony z całą dokładnością. Stwierdzono jednak, że następuje tutaj powolne odszczepianie reszt sulfotiowęglanowych. Im więcej tych reszt odszczepiono, tym trudniej rozpuszczalny jest ksantogenian. Odszczepianie to można

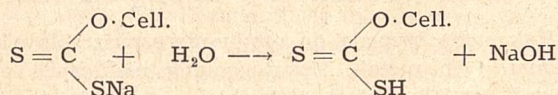
stwierdzić przez oznaczanie tzw. wartości γ , która zmienia się w trakcie dojrzewania wiskozy w równomierny sposób. Wartość γ oznacza liczbę moli CS_2 , którą wiąże 100 jednostek celulozy w postaci sulfotiowęglanu. Oznaczenie to przeprowadza się wg H. Finka i współpracowników (1) w następujący sposób:

100 g wiskozy rozcieńcza się 500 ml wody destylowanej i mocno mieszając zobojętnia wobec fenoloftaleiny 0,5 n CH_3COOH , po czym zadaje 25 ml dwutylochloroacetamidu. Otrzymany osad przemywa się wodą, potem metanolem, w końcu eterem i suszy. Powstały związek posiada wzór:

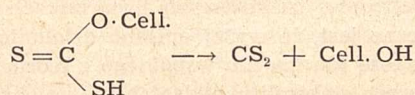
Cell. O. CS₂. CH₂CO. N/C₂H₅/₂.

W związku tym oznacza się dalej azot metodą Kjeldahla. Atom azotu opowiada jednej grupie sulfotiowęglanowej w wiskozie.

Zachodzi teraz pytanie, na czym właściwie polega chemiczne odszczepianie reszt sulfotiowęglanowych. Istnieją dwie hipotezy. Zgodnie z pierwszą z nich powolna zmiana składu celulozoksantogenianu spowodowana jest hydrolizą i przebiega według następującego schematu:



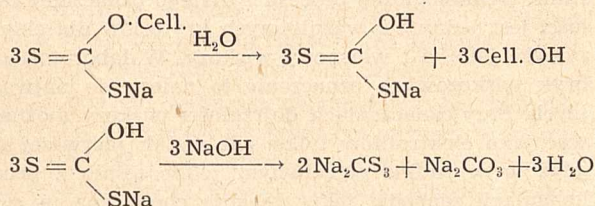
W ten sposób powstaje najpierw wolny kwas celulozoksantogenowy, który na skutek swej nietrwałości rozpada się w myśl równania:



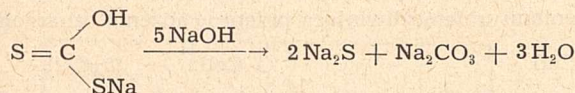
Powstały z rozpadu CS₂ reaguje z NaOH w myśl reakcji:

$3 \text{CS}_2 + 6 \text{NaOH} \longrightarrow 2 \text{Na}_2\text{CS}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$, w wyniku której tworzy się trójtiowęglan sodowy. Dowodem słuszności tej teorii jest spostrzeżenie, że zwiększenie ilości NaOH w wiskozie zwalnia rozkład ksantogenianu.

Według drugiego poglądu rozkład celulozoksantogenianu można porównać ze zmydleniem estru, a mianowicie:

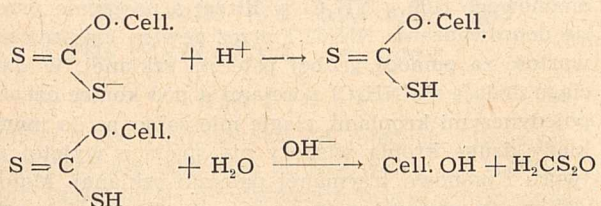


albo:



Jako dowód słuszności tej teorii Götze przytacza (2) fakt, że dodatek zdyspergowanej celulozy regenerowanej do układu przesuwają równowagę reakcji w kierunku dalszego rozpadu.

Na podobnym stanowisku stanęli J. Kagawa i H. Kobayashi w jednej ze swych ostatnich prac (3). Twierdzą oni, że w procesie dojrzewania wiskozy należy uwzględnić reakcje zasadnicze i reakcje wtórne. Rozkład celulozoksantogenianu podczas dojrzewania spowodowany jest według nich tylko przez alkaliczne zmydlenie, które zachodzi przy niezjonizowanej grupie estrowej:

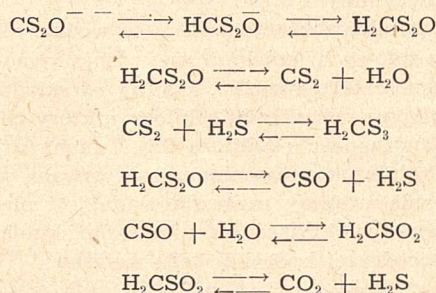


Z przebiegu dysocjacji elektrolitycznej można wyprowadzić wzór na szybkość zmydlenia, a mianowicie:

$$-\frac{d\gamma}{dt} = k_1^n$$

Wyniki eksperymentalne zgadzają się, gdy $n=2$.

Reakcje wtórne dojrzewania uwarunkowane są sukcesywnym rozpadem pierwotnych produktów rozkładu ksantogenianu i dwutiowęglanu:



Uwolnione przez odszczepienie reszt sulfotiowęglanowych hydroksylowe grupy celulozy przyłączają Na⁺ z ługu sodowego z wiskozą.

Szybkość rozpadu celulozoksantogenianu zależna jest od wielu czynników, które posiadają duże znaczenie dla prowadzenia procesu technologicznego. Znaczny wpływ posiada temperatura. Przez podwyższenie temperatury dojrzewania wiskozy rozpad celulozoksantogenianu zostaje przyspieszony. W fabrykach jedwabiu wiskozowego bierze się pod uwagę nie tylko prowadzenie dojrzewania w stałej, ale także i w możliwie niskiej temperaturze celem zwolnienia szybkości rozpadu ksantogenianu.

Nie bez wpływu na szybkość dojrzewania jest również podwyższenie ilości wolnych alkali w wiskozie. Można to już wyraźnie zaobserwować przy zawartości 6–8% wolnego NaOH. Jednak zbyt wielka ilość wolnego NaOH w wiskozie ponownie przyspiesza jej dojrzewanie, ponieważ zmydlenie zachodzi wtedy łatwiej. Maksimum trwałości posiada wiskoza zawierająca około 8% wolnego NaOH. Hamując na proces dojrzewania działa nadmiar CS₂ dodany podczas siarczowania. Powstaje przy tym silniej zsiarczowana alkaliceluloza. Musi upłynąć pewien dłuższy okres czasu, aby odszczepiona została zwiększona ilość reszt sulfotiowęglanowych. Przez dodatek około 0,5% CS₂ wiskoze „przejrzałą” można na nowo „odmłodzić”.

Roztwory wiskozy rozpatrywane są dotychczas jako liofilowe roztwory koloidalne, których stabilność wytłumaczyć można istnieniem powłoczek solwatacyjnych, albo też jakimś składnikiem jonowoczynnym związanym z powierzchnią koloidalnych cząstek celulozoksantogenianu. Proces koagulacji takich roztworów wyjaśniony jest przez wysalające działanie elektrolitów nasycających ładunek elektryczny na powierzchni cząstek, zgodnie z szeregiem napięciowym, który jest jak wiadomo charakterystyczny tylko dla hydrofobowych koloidów. Według Michajłowa (4) i współpracowników takie poglądy na charakter i trwałość roztworów polimerów należy uważać za przeżytek i za następstwo micelarnej teorii budowy związków wielkocząsteczkowych. Są one niesłuszne choćby z tego względu, że nie można na ich podstawie wyjaśnić odwracalności procesów agregacji. Np. żele wiskozowe otrzymane przez działanie niewielkich ilości Na₂SnO₂ mogą być znowu przeprowadzone w roztwór wiskozowy przez rozcieńczenie wodą.

Opierając się na współczesnej teorii budowy i na właściwościach substancji wielkocząsteczkowych, roztwory celulozoksantogenianu można by rozpatrywać jako roztwory właściwe z tą różnicą, że na skutek wzajemnego oddziaływania na siebie cząstek charakterystyczne jest dla nich tzw. „strukturowanie”, tj. tworzenie siatki wiązań strukturalnych. Z tego punktu widzenia wysokolepkie,

stężone roztwory wiskozy należałoby uważać za agregatywne nasycone roztwory właściwe. Dlatego też przejście do roztworów rozcieńczonych powinno być zasadniczo zjawiskiem odwracalnym.

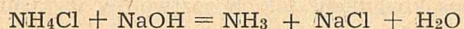
Rozpuszczanie celulozoksantogenianu w wodzie albo w roztworach zasadowych powinno się rozpatrywać jako naturalną własność tego związku, zależną od składu chemicznego, tj. stopnia estryfikacji celulozy γ , który charakteryzuje ilość związanego z celulozą CS_2 . Zmiana struktury roztworów celulozoksantogenianu obserwowana w procesie dojrzewania wiskozy uwarunkowana jest nietrwałością chemiczną celulozoksantogenianu na skutek nieprzerwanie zachodzącej hydrolizy tego związku.

Jak wiadomo, celuloza w wodzie nie rozpuszcza się lecz pęcznieje ograniczenie, w 8–10% ługu pęcznienie może przejść z ograniczonego w nieograniczone, tj. celuloza może ulec rozpuszczeniu przy obniżeniu temperatury roztworu.

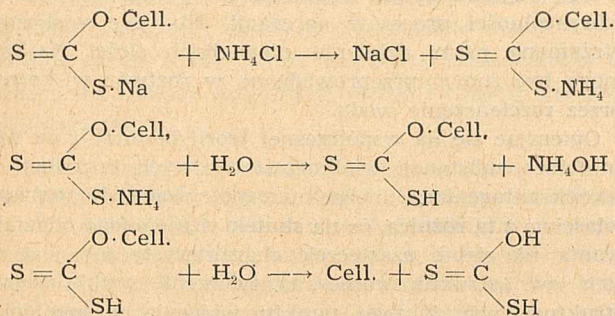
Estryfikacja grup wodorotlenowych celulozy podczas obróbki alkalicelulozy dwusiarczkiem węgla, tj. przeprowadzanie jej w ksantogenian, powoduje rozpuszczalność nie tylko w ługach w zwykłej temperaturze ale i w wodzie. Zasadniczymi czynnikami sprzyjającymi przejściu celulozy w roztwór są: stopień estryfikacji γ i zawartość ługu sodowego w roztworze. Te dwa czynniki powinny również warunkować stabilność roztworu wiskozowego w czasie. Zmiana jednego z nich albo obydwu jednocześnie, np. obniżenie stopnia estryfikacji albo zmniejszenie stężenia ługu sodowego w wiskozie, prowadzi do zmniejszenia rozpuszczalności ksantogenianu i jego agregacji na skutek międzycząsteczkowej struktury wiązań. Powoduje to zmniejszenie stabilności wiskozy, tj. szybsze jej dojrzewanie.

Jeśli więc wiskoza przedstawia właściwy (strukturuwany) roztwór, którego stabilność określa się dwoma wyżej wymienionymi czynnikami, to dodatek do tego roztworu obojętnych elektrolitów nie reagujących ani z ługiem sodowym z wiskozy ani z celulozoksantogenianem nie powinien w większym stopniu wpływać na stabilność wiskozy, tzn. na zmianę stężenia NaOH lub na zmianę stopnia estryfikacji.

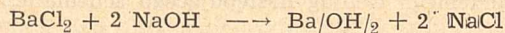
Inne zjawisko zachodzi natomiast przy dodatku do wiskozy soli wiążących ług sodowy, np. soli metali. Sole amonowe wstępują w wymienną reakcję z NaOH z wiskozy wg równania:



W wiskozie zmniejsza się zawartość NaOH, a zamiana jego przez równoważną ilość NH_3 nie może utrzymać pH wiskozy powyżej 11 (na skutek słabo zasadowych właściwości roztworu amoniaku). Celulozoksantogenian w tych warunkach wypada do osadu. Oprócz tego sole amonowe wchodzi w wymienną reakcję z ksantogenianem wg schematów:



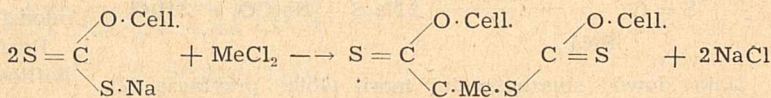
Tworząca się w pierwszym stadium sól amonowa kwasu ksantogenowego jako sól słabego kwasu i słabej zasady jest bardziej nietrwała niż sól sodowa. Podlega ona hydrolizie i rozpada się w końcowej fazie na celulozę, amoniak i produkty uboczne. Przy wprowadzaniu do wiskozy soli dwuwartościowych metali, te ostatnie także wiążą NaOH wiskozy, przy czym do osadu wypadają dość trudno rozpuszczalne wodorotlenki tych metali, np.:



Tak samo wypada do osadu nierozpuszczalny ksantogenian tych metali. Ksantogeniany niektórych ciężkich metali (np. Pb, Sn) są nietrwałe i w zwykłej temperaturze rozpadają się z utworzeniem siarczków metali (PbS , SnS).

Oporając się na nowych poglądach o właściwym charakterze roztworów wiskozowych i warunkach ich trwałości widoczne jest, że wyżej opisane działanie elektrolitów na wiskoze nie ma nic wspólnego z teorią koagulacji koloidów przez elektrolity hydrofobowe.

Dla prawidłowego przeprowadzenia procesu przedzenia i odpowiedniego dobrania kąpieli koagulującej oraz warunków przedzenia duże znaczenie posiada koloidalno-chemiczny stan wiskozy, w którym najważniejszą rolę odgrywa tzw. dojrzałość wiskozy. Jest to termin techniczny charakteryzujący zdolność koagulacji badanego roztworu wiskozy podczas działania na nią różnych elektrolitów. W zależności od dojrzałości wiskozy ustala się warunki technologiczne procesu i dlatego oznaczenie dojrzałości jest jednym z ważniejszych kryteriów dla charakterystyki jakości i własności wiskozy. W laboratoriach fabryk wiskozowych oznaczenie to należy do najważniejszych. Przy oznaczeniach dojrzałości wiskozy można używać jako elektrolitów tylko soli metali pierwszej grupy, gdyż w wypadku przeciwnym jednocześnie z procesem koagulacji zachodzi także reakcja chemiczna, w wyniku której tworzy się nierozpuszczalna metaliczna sól ksantogenianu uniemożliwiająca przeprowadzenie oznaczenia:



Do najbardziej rozpowszechnionych metod oznaczania dojrzałości należy metoda Hottenrotha, według której stopień dojrzałości wiskozy określony jest tzw. liczbą Hottenrotha, czyli ilością ml 10% roztworu NH_4Cl zużytą do skoagulowania badanej próbki wiskozy. Oznaczenie przeprowadza się w sposób następujący: do kubka z chromostali pojemności 250 ml odważa się 20 g wiskozy i wlewa 30 ml wody destylowanej. Po wymieszaniu wprowadza się początkowo ciągłym strumieniem roztwór chlorku amonowego (100 g NH_4Cl w litrze) a następnie przerywa się doprowadzanie NH_4Cl i przez pewien czas miesza zawartość za pomocą grubej pałeczki szklanej. W dalszym ciągu dodaje się NH_4Cl porcjami a pod koniec oznaczenia pojedynczymi kroplami, ciągle mieszając, aż do momentu, kiedy druga kropla wiskozy nie spada z wyjętej z roztworu i pionowo trzymanej pałeczki szklanej. Metoda ta jest czysto umowna, a otrzymane rezultaty zależą od kilku czynników, jak: 1° — od szybkości dodawania roztworu NH_4Cl ; 2° — od określenia momentu pełnej koagulacji, tj. końca miareczkowania; 3° — od temperatury, w której przeprowadza się oznaczenie i 4° — od kształtu naczynia używanego do oznaczania. Szybkość dodawania roztworu NH_4Cl do wiskozy w trakcie oznaczania powinna być

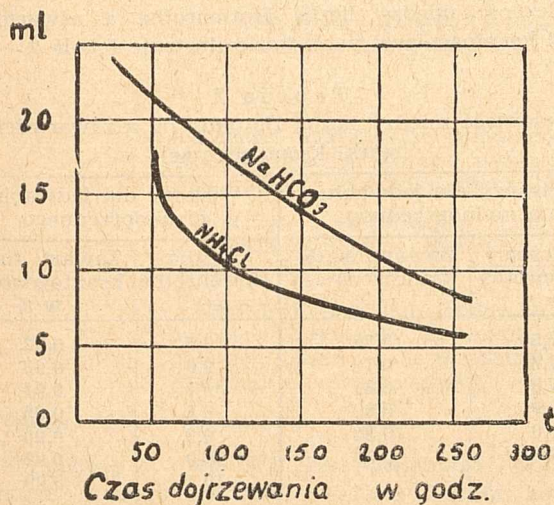
zawsze stała, gdyż przy dłuższym czasie działania elektrolitu na wiskozę zużywa się go do koagulacji mniej, niż w wypadku krótszego czasu trwania oznaczenia.

Do oznaczania dojrzałości metodą Hottenrotha znajdują zastosowanie urządzenia mechaniczne, spośród których w Polsce znany jest pod nazwą maturometru aparat pomysłu inż. Bałaczyńskiego.

Drugą, mniej rozpowszechnioną metodą oznaczania stopnia dojrzałości wiskoz jest tzw. liczba solna. Zasada oznaczania jest następująca: 20 ml 10% roztworu NaCl rozcieńcza się wodą destylowaną do 40 ml, po czym wprowadza się do roztworu za pomocą pałeczki szklanej kroplę wiskozy i całość energicznie miesza. Jeśli stężenie NaCl jest za wysokie, wiskoza koaguluje tworząc kłaczkę. Jeśli stężenie jest za niskie, wiskoza rozpuszcza się. Za liczbę solną uważa się to stężenie NaCl, przy którym roztwór wiskozy lekko zmętnieje (początek koagulacji). Dla osiągnięcia żadanego stężenia 10% roztwór NaCl rozcieńcza się w odpowiednim stosunku wodą otrzymując roztwory o różnych stężeniach np. 2, 3, 4, 5, 6%. W dalszym ciągu kolejno wprowadza się po kropli wiskozę do roztworów wybierając z nich ten, w którym zachodzi lekkie zmętnienie. Jeżeli zmętnienie wystąpiło np. w 5% roztworze, to wtedy liczba solna wiskozy wynosi 5.

Żadna jednak ze stosowanych dotychczas metod oznaczania dojrzałości wiskozy nie daje właściwego obrazu procesów zachodzących przy jej dojrzewaniu. Tak np. przy określaniu dojrzałości wiskozy metodą Hottenrotha, w momencie miareczkowania zachodzi reakcja chemiczna między NH_4Cl a celulozoksantogenianem i następuje częściowa regeneracja celulozy. Dlatego też stara i rozpowszechniona klasyczna metoda Hottenrotha fałszuje wyniki i nie obejmuje całej skali dojrzałości wiskoz.

Praktyka bowiem wykazała, że mniej lub bardziej dokładne wyniki otrzymuje się tylko dla wiskozy o dojrzałości mniejszej niż 15°H . Oprócz tego krzywa dojrzewania wiskozy wyznaczona za pomocą chlorku amonu nie posiada dostatecznie zadowalającego wyjaśnienia.



Rys. 1

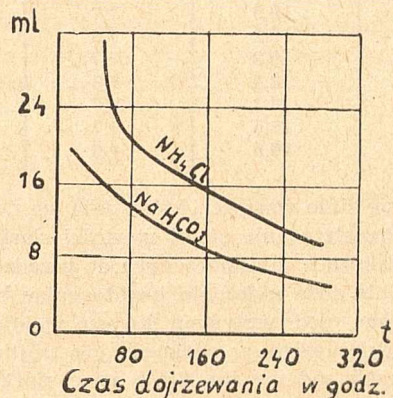
Jak widać z rys. 1 początkowo dla młodych wiskoz obserwuje się szybkie obniżenie tej krzywej, tj. w krótkich odstępach czasu jakby przyspieszony proces dojrzewania wiskozy; następnie, poczynając od dojrzałości około 12°H , krzywa ta łagodnie zbliża się do osi odciętych.

Taki jednak charakter krzywej przebiegu procesu dojrzewania nasuwa przypuszczenie, że szybki spadek liczby Hottenrotha w początkowym okresie dojrzewania jest skutkiem pewnych nienormalności w samej metodzie.

W szczególności dla młodych wiskoz nie odzwierciedla ona prawidłowego obrazu procesów zachodzących w wiskozie podczas jej dojrzewania, a nienormalny bieg krzywej dojrzewania dla młodych wiskoz uwarunkowany jest różnymi ubocznymi reakcjami chlorku amonowego z wiskożą, o których była wyżej mowa.

Badania przeprowadzone przez Michajłowa (4) wykazały, że roztwory kwaśnego węgla sodowego wiążące tylko ług sodowy wiskozy i nie wchodzące w reakcję ani z ksantogenianem, ani też z produktami ubocznymi stanowią szczególnie dobry odczynnik, przy pomocy którego można określać dojrzałość wiskozy. Oznaczenie dojrzałości wiskozy dwuwęglanem sodowym przeprowadza się w zasadzie tak samo jak chlorkiem amonowym z tą różnicą, że najpierw odważa się do metalowego kubka 20 g wiskozy, a następnie nie rozcieńczając wodą miareczkuje wprost roztworem zawierającym 70 g/l NaHCO_3 . W czasie oznaczenia należy zawartość kubka mocno mieszać aż do momentu prawie całkowitej koagulacji roztworu. Moment końcowy następuje wtedy, gdy z pałeczki po uniesieniu jej do góry spadnie tylko jedna kropla wiskozy.

Stosując roztwór kwaśnego węgla sodowego o podanym wyżej stężeniu można objąć skalę dojrzałości wiskoz od najmłodszych do najbardziej dojrzałych.



Rys. 2

Rysunek 2. wskazuje zużycie obu odczynników po przeliczeniu ich na roztwory równoważnikowe. Jak widać, zużycie NaHCO_3 jest niższe niż zużycie NH_4Cl . Oprócz tego różny jest także charakter krzywych dojrzewania. Krzywa NaHCO_3 dla całej skali dojrzałości przebiega płynnie zbliżając się do osi odciętych.

Przeprowadzono szereg prób oznaczania dojrzałości wiskoz za pomocą kwaśnego węgla sodowego, a wyniki w porównaniu z otrzymanymi dla tych wiskoz. według starej metody zestawione zostały w tabeli 1.

Jak wynika z tabeli, oznaczenia dojrzałości wiskoz za pomocą dwuwęgla sodowego i chlorku amonowego są odpowiednio zgodne tylko przy niskich wartościach liczby Hottenrotha. Przy wyższych natomiast zaobserwować można duże rozbieżności między wynikami obydwu oznaczeń. Tak się dzieje przy oznaczeniach dojrzałości wiskozy dla jedwabiu kordowego, gdzie wartości uzyskane według metody Hottenrotha są zupełnie niemiernodajne. Dlatego też do oznaczania takich ultra niedojrzałych wiskoz celowe byłoby zastosowanie roztworu kwaśnego węgla sodowego zamiast stosowanego dotychczas chlorku amonowego.

Prócz wyżej wymienionych metod kontroli procesu technologicznego przemysłu wiskozowego stosowana jest metoda oznaczania w wiskozie zawartości siarki ksantogenowej. Ilość siarki w ksantogenianie jest miarą dojrzałości chemicznej wiskozy. Oznaczanie siarki ksantogeno-

wej nosi wszelkie cechy dobrego oznaczania kontrolnego wiskoz fabrykacyjnych, ponieważ wartość siarki zmienia się w sposób ciągły w miarę dojrzewania wiskozy, a poza tym w kilku równoległe przeprowadzonych próbach

Tabela 1

Porównawcze oznaczenia dojrzałości wiskozy za pomocą dwuwęglanu sodowego i chlorku amonowego

NH ₄ Cl 100 g/l	NaHCO ₃ 70 g/l	NH ₄ Cl 100 g/l	NaHCO ₃ 70 g/l
23,5	25,5	8,1	13,0
23,8	24,0	8,0	13,0
34,6	22,2	7,9	12,9
17,5	22,2	8,2	12,9
20,2	21,8	8,1	12,9
25,9	21,7	8,1	12,9
24,0	21,5	8,1	12,9
20,8	21,4	8,1	12,8
20,6	21,4	8,1	12,8
24,5	21,0	8,0	12,8
22,0	20,8	8,1	12,8
25,6	20,3	7,9	12,7
21,2	20,2	7,8	12,6
17,8	19,9	7,8	12,6
20,1	19,6	7,8	12,5
11,9	19,5	7,7	12,5
17,0	19,2	7,8	12,5
17,2	19,2	7,7	12,4
15,2	18,4	7,6	12,3
13,0	18,3	7,7	12,2
12,5	17,6	7,7	12,1
10,0	16,5	7,6	12,0

otrzymuje się stałe wartości, które dają się dobrze reprodukcować. Przestrzeganie stałej wartości siarki ksantogenowej w wiskozach przeznaczonych do przędzenia włókna ma szczególnie duże znaczenie, ksantogenu bowiem ulega rozkładowi pod wpływem kwasu wolniej niż inne związki siarki zawarte w wiskozie, jak trójtłowęglan sodowy, siarczek sodowy itp. Ilość więc siarki związanej w postaci ksantogenu ma niewątpliwie poważny wpływ na przebieg procesu formowania się włókienka przy przędzeniu wiskozy.

Metoda oznaczania siarki ksantogenowej nie jest ani kłopotliwa ani też nie zabiera zbyt dużo czasu. Z tych więc względów nadaje się ona na metodę ruchową.

Wykonanie oznaczenia polega na następującym postępowaniu: 2—3 g wiskozy odważa się na szkło o rozmiarze 9 x 12 cm, rozciera równomiernie drugim takim samym szkłem i wkłada do obojętnego nasyconego roztworu soli kuchennej wolnego od jonów SO₄. Po upływie około 5 minut zdejmuje się skoagulowane błonki ze szkła i wrzuca je do zlewki z czystym roztworem soli kuchennej. Płukanie świeżą porcją roztworu soli kuchennej powtarza się kilkakrotnie aż do chwili, gdy roztwór użyty do płukania przestanie się zabarwiać od tiowęglanu. Roztwór, który służył do koagulacji i przesącze po przemyciu sączy się przez zwykły filtr z bibuły. Dla przyspieszenia sączenia nadaje mu się kształt cylindryczny, umieszcza w lejku Schotta i sączy pod próżnią. W ten sposób udaje się zebrać drobne skrawki błonek, które odrywają się w czasie koagulacji i płukania. Po zakończeniu sączenia przemyciwa się dwukrotnie sączek nasyconym roztworem NaCl. Koagulacja i oczyszczanie błonek trwa przy jednoczesnym wykonywaniu dwóch oznaczeń około 20 minut. Sączek wrzuca się do tej samej zlewki, w której znajduje się oczyszczona błonka, zalewa około 50 ml wody destylowanej, dodaje 5 ml 2n NaOH, miesza aż do rozpuszczenia się błonki i utlenia 5 ml 30% nadtlenu wodoru. Po upływie

30 minut zadaje się roztwór 1 — 2 ml stężonego HCl, zagotowuje i odsacza wydzieloną celulozę. W przesączu oznacza się w zwykły sposób SO₄ jako BaSO₄. Z ilości otrzymanego osadu wylicza się % zawartości siarki.

Przygotowanie roztworu soli kuchennej polega na rozpuszczeniu technicznego NaCl na zimno do stanu nasycenia, ogrzaniu na łaźni wodnej i następnie zadaniu 10% chlorkiem baru. Pozostawia się roztwór na łaźni wodnej na kilka godzin, dodaje w nadmiarze węglanu sodowego celem wytrącenia nadmiaru BaCl₂ i znów pozostawia na czas dłuższy. Po odstaniu sączy się roztwór przez filtr sfalowany, zakwasza przesącz ostrożnie HCl i następnie zobojętnia ługiem sodowym ewentualny nadmiar kwasu wobec metyloranżu.

Błonki ksantogenu pozostawione na dłuższy czas w roztworze soli kuchennej ulegają powolnemu rozkładowi tracąc pewną ilość siarki. Chcąc się przekonać, czy różnice czasu płukania błonek, które wchodzi w rachubę przy wykonywaniu opisanego oznaczenia, mogą wpływać w sposób widoczny na jego wyniki, wykonano następującą próbę: w dwóch próbkach wiskozy oznaczono siarkę w podany sposób stosując czas płukania 20 minut. W dwóch innych próbkach tej samej wiskozy wypłukane błonki pozostawiono dodatkowo na 30 minut w nasyconym roztworze soli kuchennej. Wynik był taki, że zawartość siarki w błonkach traktowanych w sposób zwykły = 0,823%, a w błonkach pozostawionych dodatkowo na 30 minut w soli kuchennej zawartość siarki = 0,808%. Ubytek stanowił 0,015% siarki.

Ponieważ przy normalnym przebiegu oznaczenia różnice czasu płukania dla różnych prób nie przekraczają 10 minut, to powstałego w ten sposób błędu można nie brać pod uwagę. Przy wszystkich jednak oznaczeniach należy przestrzegać by temperatura roztworu użytego do płukania nie była wysoka, gdyż mogłoby to spowodować przyspieszenie rozkładu ksantogenu. Roztwór więc soli kuchennej przed użyciem należy zawsze ochłodzić do 10°C.

Zależność między liczbą Hottenrotha a zawartością siarki ksantogenowej w wiskozie ilustruje tabela 2.

Tabela 2

Zależność między liczbą Hottenrotha a zawartością siarki ksantogenowej

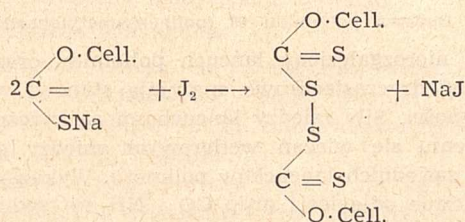
Wiskozy dla jedwabiu normaloprędnego		Wiskozy dla jedwabiu cienkopiędnego	
Liczba Hottenrotha w °	Zawart. siarki ksantogenowej w %	Liczba Hottenrotha w °	Zawart. siarki ksantogenowej w %
7,5	0,76	9,5	0,92
7,6	0,78	9,6	0,93
7,8	0,81	9,7	0,94
7,9	0,82	9,8	0,95
8,0	0,83	9,9	0,96
8,2	0,86	10,0	0,97
		10,1	0,99

Z tabeli 2 wynika, iż (w zakresie dojrzałości 7—10°H) 0,01% S odpowiada w pewnym przybliżeniu 0,1° Hottenrotha.

Jodometryczna metoda oznaczania siarki ksantogenowej wprowadzona przez d'Ans, Jägera (5) polega na wytworzeniu z wiskozy błonki ksantogenu, dokładnym odmyciu jej z zanieczyszczeń, rozpuszczeniu następnie w ługu sodowym i zmiareczkowaniu roztworu 0,1 n roztworem jodu wobec rozcieńczonego (0,2%) kwasu octowego, którego dysocjację cofa nadmiar octanu sodowego. W metodzie tej początkowo aż do otrzymania błonek postępuje

się w sposób podany w opisie poprzedniej metody wagowej. Przemyte błonki rozpuszcza się w 10 ml 2n NaOH w ciągu około 10 minut, roztwór rozcieńcza wodą destylowaną do 500 ml, chłodzi do temperatury 10°C, zobojętnia 80% kwasem octowym wobec fenoloftaleiny i dodaje nadmiar około 1,5 ml kwasu. Po dodaniu 2 ml skrobi miareczkuje się kroplami 0,1 n roztworem jodu do trwałego niebieskiego zabarwienia. Z ilości zużytego jodu wylicza się zawartość siarki wiedząc, iż 1 ml 0,1 n roztworu jodu odpowiada 0,0064 g siarki.

W metodzie jodometrycznej przy miareczkowaniu zachodzi następująca reakcja:



Zależność między liczbą Hottenrotha a wartościami siarki ksantogenowej oznaczonymi metodą wagową i metodą jodometryczną podana jest w tabeli 3.

Tabela 3

Zależność między liczbą Hottenrotha a oznaczeniami siarki ksantogenowej

Liczba Hottenrotha w °	Siarka ksantogenowa oznaczona w %	
	metodą wagową	metodą jodometr.
7,5	0,78	0,73
7,6	0,79	0,74
7,7	0,81	0,76

Metoda jodometryczna, jak widać z tabeli 3, daje przy oznaczaniu siarki ksantogenowej wyniki niższe od wy-

ników metody wagowej. Za bardziej miarodajne należy jednak uważać te ostatnie.

Z pomiaru wartości γ metodą Finka (1), która jest miarą dojrzałości chemicznej wiskozy, można wyliczyć zawartość siarki ksantogenowej. Atom azotu w otrzymanym amidzie odpowiada bowiem 2 atomom siarki.

Zależność między liczbą Hottenrotha a wartościami siarki ksantogenowej oznaczonymi metodą wagową i metodą Finka podaje tabela 4.

Tabela 4.

Zależność między liczbą Hottenrotha a oznaczeniami siarki ksantogenowej

Liczba Hottenrotha w °	Siarka ksantogenowa oznaczona w %	
	metodą wagową	metodą Finka
Wiskoza niedojrzała	1,33	1,36
9,8	0,97	1,02
9,9	0,98	1,02
10,0	0,99	1,03

Jak widać z tabeli 4 metoda Finka daje wyniki wyższe na zawartość siarki od metody wagowej. Ze względu na stosowanie w niej drogiego trudnodostępnego odczynnika, jak również ze względu na skomplikowany przebieg postępowania i dłuższy okres czasu oznaczenia nie nadaje się ona jako codzienna metoda ruchowa.

Literatura

- 1) H. Fink, R. Stahn, A. Matthes: *Angew. Chemie* 13, 602 (1934).
- 2) K. Götz: *Kunstseide und Zellwolle nach dem Viskose — Verfahren* (1940).
- 3) J. Kagawa, H. Kobayashi: *Jour. Pol. Sci.* 4 421 (1951).
- 4) N. W. Michajłow, W. I. Majboroda, W. A. Kargin: *Koń. Żur.* 1, 57 (1952).
- 5) J. d'Ans, A. Jäger: *Cellulosechemie* 2/3, 27 (1935).

Modyfikowane poliamidy

A. Ziabicki

Opisano modyfikację poliamidów przez plastyfikację, kopolimeryzację i podstawianie łańcucha. Zmianę własności fizycznych polimerów wyjaśniono w oparciu o teoretyczne podstawy chemii związków wielkocząsteczkowych.

Описана модификация полиамидов путем пластификации, сополимеризации и субституции цепи. Изменение физических свойств полимеров выяснено на основании теории макромолекулярных соединений.

Modification of polyamides by plasticizing, copolymerizing and chain substitution has been described. The explanation of the change of physical properties of polymers based on the theoretical fundamentals of the chemistry of macromolecular compounds has been given.

Wstęp

Otrzymane w roku 1932 przez Carothersa ¹⁾ poliamidy, nabrały w ciągu ostatniego 20-lecia dużego znaczenia technicznego. Niepomykana dotychczas u syntetycznych polimerów wysoka wytrzymałość mechaniczna, trwałość, odporność chemiczna, wysoki punkt mięknienia i zdolność do przedzenia ze stopu postawiły poliamidy w pierwszym szeregu syntetycznych żywie włóknotwórczych.

Jednocześnie rozpoczęto prace nad ich modyfikacją dla umożliwienia produkcji błon, filmów, sztucznych skór, mas plastycznych itp.

Obecny poziom wiedzy o związkach wielkocząsteczkowych pozwala wyjaśnić mechanizm wielu procesów decydujących o własnościach polimerów i przewidzieć niektóre

własności na podstawie budowy fizycznej i chemicznej polimeru.

Modyfikacja poliamidów przez plastyfikację, kopolimeryzację i substytucję łańcucha jest typowa dla wszystkich silnie polarnych polimerów liniowych.

Zależność własności polimerów od ich budowy. Poliamidy niemodyfikowane

Według współczesnej teorii związków wielkocząstkowych możemy traktować poszczególne odcinki łańcuchów polimeru jako samodzielne jednostki kinetyczne biorące udział w procesach krystalizacji, topnienia itp. ²⁾ Udo- wodniona rentgenograficznie mikrokystaliczna budowa polimerów łańcuchowych obejmuje 3 struktury: ³⁾

1. strukturę krystaliczną (łańcuchy ułożone zgodnie z siecią we wszystkich kierunkach)
2. strukturę mezomorficzną (łańcuchy równoległe, lecz nieuporządkowane w pozostałych kierunkach)
3. strukturę bezpostaciową (łańcuchy całkowicie nieuporządkowane).

W polimerze występować mogą obszary wszystkich 3 struktur. Poszczególne odcinki tego samego łańcucha mogą leżeć w obszarach krystalicznych lub mezomorficznych czy bezpostaciowych.

Struktura krystaliczna nadaje polimerowi sztywność, wytrzymałość mechaniczną i wysoki punkt mięknięcia.

Obszary mezomorficzne powodują rozciągliwość i elastyczność polimerów.

H. Mark wykazał⁴⁾, że stopień uporządkowania struktury polimeru zależy od następujących czynników:

- a) od wielkości sił międzycząsteczkowych (wiązań II rzędu, sił van der Waalsa),
- b) od geometrycznej budowy łańcucha.

Gdy siły działające między łańcuchami są dostatecznie wysokie (5000 cal/mol), a symetria łańcucha pozwala na utworzenie sieci, najtrwalszy jest stan krystaliczny i mamy do czynienia z typową żywicą włóknotwórczą.

Przeciwnie, gdy siły międzycząsteczkowe są małe (1000—2000 cal/mol), a łańcuchy nie są zdolne do tworzenia regularnej sieci krystalicznej, termodynamicznie trwały jest stan bezpostaciowy, a wyciągnięte przez naprężenie łańcuchy będą miały skłonność do powracania do swego pierwotnego położenia o maksimum entropii.

Taki stan odpowiada własnościom typowego elastomeru (kauczuku).

Zachodząca w procesie krystalizacji zmiana potencjału termodynamicznego wyraża się równaniem:

$$dG = dH - TdS \quad (1)$$

Plastyczność polimeru warunkują przede wszystkim siły międzycząsteczkowe, którym w równaniu (1) odpowiada czynnik entalpii dH.

Elastyczność uzależniona jest od sztywności samego łańcucha, od tzw. „bariery potencjału rotacji“, tj. minimalnej energii, jaką musi posiadać atom w łańcuchu, aby zmienić swoje położenie względem sąsiedniego atomu.

W równaniu (1) odpowiada to czynnikowi entropii TdS^{4,5)}.

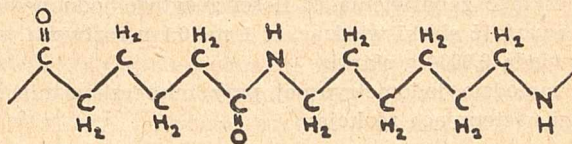
Bariera potencjału jest niska dla wiązania C-C u węglowodorów (polietylen). Podstawniki o dużej objętości, szczególnie aromatyczne, utrudniają rotację wiązania i podwyższają barierę potencjału (polistyren). Podobny wpływ wywierają grupy polarne w łańcuchu.

Poliamidy są typowymi polimerami włóknotwórczymi. W zygakowaty łańcuch parafinowy wbudowane są silnie polarne grupy CO i NH (rys. 1), przy czym zachowane są odległości wiązań^{6,7)}.

$$C - C \ 1,54 \text{ \AA}; \quad H_2C - N \ 1,41 \text{ \AA};$$

$$C = 1,21 \text{ \AA}; \quad OC - N \ 1,33 \text{ \AA}$$

$$\text{i kąty: } C < 109,5^\circ; \quad N < 110^\circ; \quad O < 110^\circ.$$



Rys. 1 — Budowa poliamidu 66 (poliheksametylenoadipamidu)

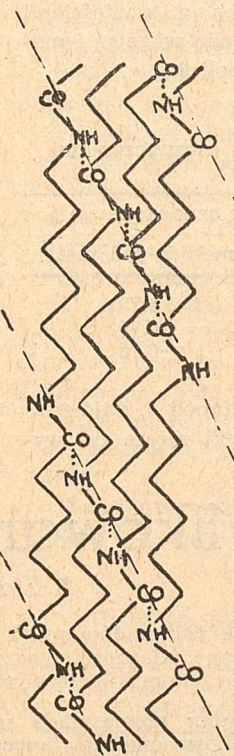
Prosty, nierozgałęziony łańcuch poliamidu oraz wysokie siły międzycząsteczkowe sprzyjają stanowi wysokiej krystaliczności. Siły między łańcuchami są znaczne dzięki tworzeniu się wiązań wodorowych między grupami CO i NH sąsiednich łańcuchów polimeru. Wykazane rentgenograficznie odległości grup CO i NH są rzędu 2,8 Å, co dokładnie odpowiada odległości normalnej wiązania wodorowego CO...HN wynoszącej 2,76—2,88 Å⁸⁾.

Wytwarzają się w ten sposób płaszczyzny polarne zwiększające stopień uporządkowania polimeru (rys. 2.).

Względnie wysoką sztywność łańcucha poliamidu w porównaniu z polietylenem tłumaczy się znacznie wyższą barierą potencjału rotacji wiązania H₂C—CO w porównaniu z wiązaniem parafinowym H₂C—CH₂.^{9,10)} Znaczne siły międzycząsteczkowe powodują wysoki punkt mięknięcia (rzędu 250°C) i dużą wytrzymałość poliamidów na zerwanie.

Związanie grup polarnych wiązaniami wodorowymi warunkuje stosunkowo niską absorpcję wody i charakterystyczną nierozpuszczalność w zwykłych rozpuszczalnikach organicznych.

Silnie polarne rozpuszczalniki jak fenol, krezole (dzięki własnemu momentowi dipolowemu i znacznej



Rys. 2 — Płaszczyzny polarne poliamidu 66

T a b l i c a I

Budowa i własności typowych polimerów

	Poliamid 66 (Nylon 66)	Polistyren (Trolitul)	Poliizobutylen (Oppanol B 20)
Budowa łańcucha	$[-CO(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NH-]_x$	$[-CH_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-]_x$	$[-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-]_x$
Energia wiązań międzycząsteczkowych w cal na 5 Å długości łańcucha	5800	4000	1200
Zdolność do krystalizacji	wysoka	średnia	słaba
Bariera potencjału rotacji wiązania C-C	wysoka (gr. polarne)	dość wysoka (gr. objętościowe)	niska
Punkt mięknięcia °C	265	90—120	—
Wytrzymałość na zerwanie kg/cm ²	6000	300—400	100
Typ polimeru	włóknotwórczy	plastyczny	kauczuk

objętości cząsteczek) dezorganizują siły kohezji solwatu jąc polarne części łańcucha.

Zestawienie własności poliamidu z poliizobutylenem i polistyrenem daje obraz wpływu budowy na podstawowe własności polimeru (tabl. I).

Poliamidy niemodyfikowane ze względu na wysoki punkt mięknięcia i znaczną wytrzymałość mechaniczną znajdują zastosowanie w produkcji przędzy, żyłki rybackiej, lin, kordów itp.

Własności fizyczne poliamidów zmienia się przez:

- I plastyfikację
- II kopolimeryzację
- III chemiczną modyfikację łańcucha

I. Plastyfikacja poliamidów

Plastyfikacja polega na utworzeniu układu polimer (związek niskodrobinowy) o niskim stopniu krystaliczności, dzięki rozluźnieniu sił międzycząsteczkowych bez naruszenia samego łańcucha.

Plastyfikator przy tym nie wbudowuje się do makrodrobiny polimeru. Mechanizm tzw. „polarnej plastyfikacji”, zachodzącej u poliamidów, polega na przyłączeniu się drobin plastyfikatora do wiązań CO—NH. Plastyfikator osłabia pole sił wytworzone przez grupy polarne i zwiększa odległości między łańcuchami dając w efekcie strukturę mniej lub bardziej nieuporządkowaną.

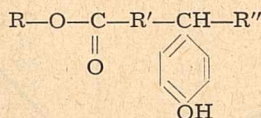
Plastyfikatorem dla poliamidów może być tylko związek silnie polarny o dużej objętości drobin, niskim punkcie topnienia i stosunkowo małej lotności.

Musi on być oczywiście trwały w warunkach stopionego polimeru (250—60°C). Opatentowano cały szereg plastyfikatorów dla poliamidów, z których najczęstsze są wyższe fenole^{11,12,16,17,18}), kwasy karboksylowe^{12,14,15}) oraz sulfamidy^{12,13,17,19,20}).

Jednym z prostszych plastyfikatorów stosowanym również dla polichlorku winylu, polistyrenu i polimetakrylanu metylu jest p-hydroksy-dwufenyl dostępny drogą syntezy z chlorobenzenu lub laboratoryjnie z aniliny i fenolu²¹).

Literatura patentowa podaje również jako wyjątkowo dobre plastyfikatory 9(10)p-fenylolo-stearyniany metylu (I) i etylu otrzymywane katalitycznie z odpowiednich estrów kwasu olejowego i fenolu na BF₃²²).

W procesie plastyfikacji ma tu odgrywać rolę ugrupowanie:



gdzie R, R', R'' = rodniki alifatyczne lub H.

W wyniku plastyfikacji otrzymuje się polimery o charakterze od lekko zmiekczonego włókna do filmów i błon.

Decyduje tu przede wszystkim ilość plastyfikatora, która może wynosić od 0 do 60% masy tworzywa.

Otrzymywano²³) filmy poliamidowe plastyfikowane 50% plastyfikatora (I) wytrzymałe 50.000.000 przegięć w temperaturze pokojowej i zachowujące elastyczność w temperaturze — 30°C. Oczywiście wytrzymałość na zerwanie i punkt mięknięcia uległy znacznemu pogorszeniu.

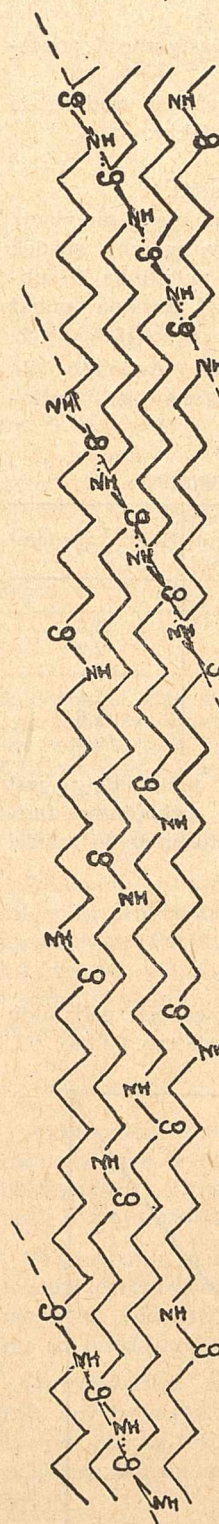
Poliamidy plastyfikowane służą do produkcji filmów, powłok, błon itp.

II Kopolimeryzacja

Kondensując mieszaninę soli monomerycznych o różnej liczbie grup metylenowych otrzymuje się kopoliamidy o niskim punkcie mięknięcia, odznaczające się jednocześnie

Tablica II²³)
Minima punktu mięknięcia kopoliamidów

% 66	% 6	% 610	Punkt mięknięcia °C
100	0	0	250
40	60	0	155
0	100	0	205
0	0	100	209
30	0	70	192
40	30	30	160



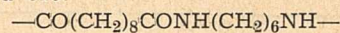
nie elastycznością i rozpuszczalnością. Wbudowanie w łańcuch polimeru jednostek o nierównej długości powoduje mniej regularne występowanie grup CO i NH. Sprawia to, że część grup polarnych znajduje się w odległościach wykluczających utworzenie wiązań wodorowych, a płaszczyzny polarne występują rzadziej (rys. 3.). Następuje więc osłabienie sił międzycząsteczkowych i obniżenie stopnia uporządkowania.

Badania Catlina²³) wykazały, że dla układów kopoliamidów 66/6 (poliheksametylenoadipamid / polikapronamid) i 66/610 (poliheksametylenoadipamid / poliheksametylenosebacamid) otrzymuje się pewne minima punktu mięknięcia przy określonych składach. W układzie trójskładnikowym 66/6/610 minimum punktu mięknięcia (160°C) występuje przy składzie 40 : 30 : 30 (tabl. II).

Charakterystyczny jest wpływ kopolimeryzacji na rozpuszczalność i absorpcję wody. Obowiązuje tu ogólna zasada, że absorpcja związku polarnego (wody) jest tym większa, im gęstsze są grupy polarne, a krótsze metylenowe części łańcucha. Tak więc poliamid 66 o budowie łańcucha:



absorbuje więcej wody niż poliamid 610:



(tabl. III).

Wolne nieskoordynowane grupy polarne uzyskane przez nieregularność łańcucha znacznie łatwiej wiążą drobinę wody niż grupy związane wiązaniem wodorowym.

Maksimum absorpcji (rys. 4) odpowiada największemu zagęszczeniu grup „hydrofilnie aktywnych”.

Moduł Younga wykazuje w układzie kopoliamidów 66/610 minimum (najwyższa elastyczność) dla struktury najbardziej nieregularnej (rys. 5). Odpowiada ona przewadze fazy mezomorficznej.

Otrzymane w wyniku kopolimeryzacji poliamidy są elastyczne lub

Rys. 3 — Występowanie płaszczyzn polarnych kopoliamidu 66/610 (50 : 50)

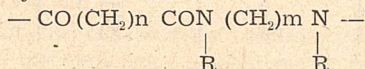
plastyczne w szerokich granicach temperatur i posiadają względnie niską wytrzymałość na zerwanie.

Zastosowanie ich ogranicza się do mas plastycznych (niemieckie „Igamide“) filmów i sztucznych skór. Roztwory stosuje się do impregnacji, jako lakiery itp.

III Chemiczna modyfikacja łańcucha

a. Poliamidy N-alkilowane

Otrzymano polimery kwasów dwukarboksylowych i N-alkilowanych dwuamin



wykazujące wysoką elastyczność lub plastyczność, znaczną rozpuszczalność i absorpcję wody.

Wprowadzenie rodnika alkilowego zamiast wodoru do grup NH powoduje 2 nakładające się efekty:

1. zniesienie wiązań wodorowych
2. steryczną redukcję pola sił przez alkil.

Badania polimerów 66 o różnym procencie N-metylacji, jak podają Biggs, Frosch²⁵⁾ wykazały znaczny spadek punktu mięknięcia ze wzrostem ilości składnika N-substytuowanego. Polimer o metylacji 50% posiada punkt mięknięcia 145°C, czyli o 120° niższy od niepodstawionego.

Podobne wyniki uzyskali Champetier i Aelion²⁶⁾ dla polimerów kwasu omega-amino-undekanowego (poliamid 11). (tabl. IV).

Tablica III²⁴⁾
Własności kopoliamidów 66/610

% 66	% 610	% absorpcji wody przy 100% wilgotności względnej	E · 10 ⁻⁹ dyn/cm ²
100	0	10,1	3,6
66	34	5,6	2,2
59	41	—	—
50	50	4,3	1,1
34	66	5,0	1,6
0	100	3,0	2,2

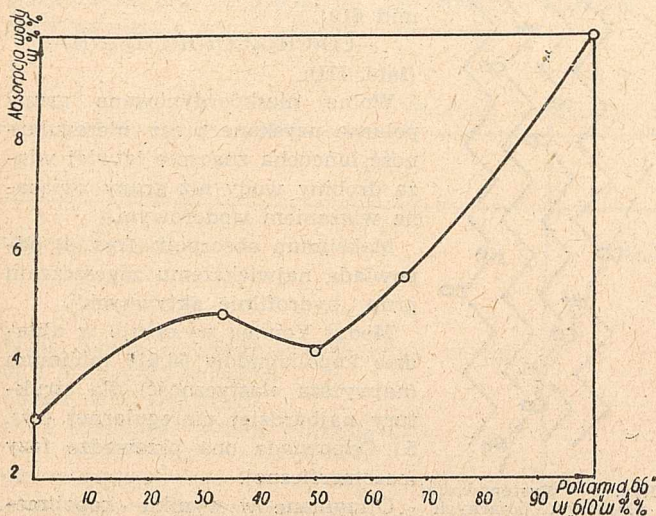
Moduł Younga dla N-alkilowanych poliamidów jest wg Bakera i Fullera²⁷⁾ w przybliżeniu wykładniczą funkcją molarnego udziału grup N-R w stosunku do całości grup aminowych.

$$E = A \cdot e^{-B \cdot c} \dots \dots \dots (2)$$

A i B = stałe

c = udział molarny grup N-R

Wyniki doświadczalne dla N-metylowanego poliamidu 1010 (polidekametylenosebacamidu) podaje rys. 6 i tabl. VI.



Rys. 4²⁴⁾ — Zmiana absorpcji wody w zależności od składu kopoliamidu 66/610 przy 100% wilgotności względnej

Wzrost elastyczności polimerów N-metylowanych spowodowany jest przewagą struktury mezomorficznej i bezpostaciowej uzyskaną przez zmniejszenie sił międzycząsteczkowych.

Tablica IV²⁶⁾

Punkty topnienia (mięknięcia) N-metylo-poliundekanamidu

% metylacji	Punkt topnienia (mięknięcia) °C
0	186
25	160
50	104
75	66
100	60

Oprócz usunięcia wiązań wodorowych, poważny wpływ na własności N-alkilowanych poliamidów ma moment sterycznej redukcji sił i obniżenia symetrii łańcucha.

Wittbecker i Emerson²⁸⁾ badali wpływ różnych N-podstawników na własności poliamidów. Wpływ ten uzależniony jest od objętości podstawnika i jego ciężaru. (tab. V).

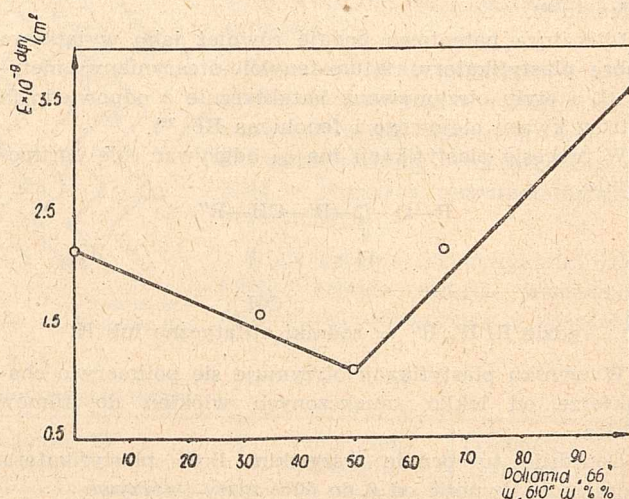
Tablica V²⁸⁾

Własności N-substytuowanych poliamidów.
Stopień substytucji 50%.

Podstawnik	Punkt mięknięcia °C	Wytrzymałość na zerwanie g/den	Wydłużenie w %
metyl	147	1,45	60
etyl	142	1,40	350
izobutyl	146	1,00	350
benzyl	140	0,75	350

Absorpcja wody wzrasta ze stopniem N-alkilacji dzięki zwiększeniu ilości niezasocjowanych grup polarnych. Jest ona w przybliżeniu proporcjonalna do stopnia substytucji (rys. 7., tabl. VI).

Wzrasta również względna rozpuszczalność poliamidów (rys. 8).



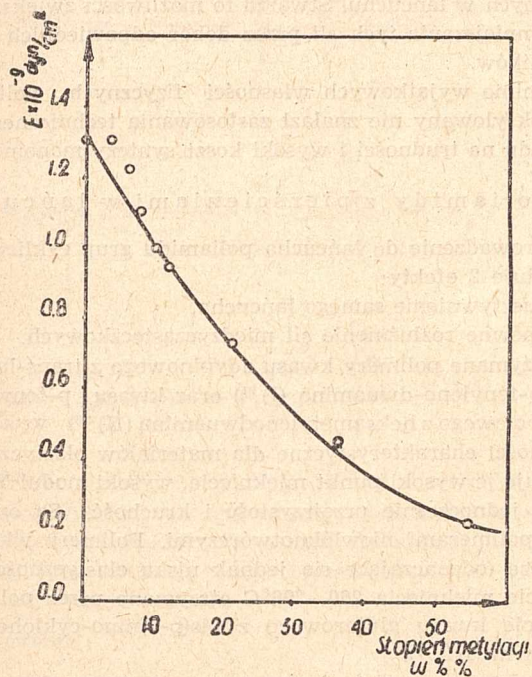
Rys. 5²⁴⁾ — Zmiana modułu Younga w zależności od składu kopoliamidu 66/610

Wysokosubstytuowane elastyczne poliamidy stosuje się jako kauczuki (Isobutyl 610). Produkty niżej podstawione służą do produkcji elastycznych włókien, filmów, błon itp.

b. Poliamidy N-alkoksymetylowane i N-alkiltiometylowane

Jeszcze silniejszy wpływ na wzrost rozpuszczalności niż N-alkilowanie wywiera podstawienie do azotu ugrupowań —CH₂AR,

gdzie A = O lub S
R = H lub alkil



Rys. 6²⁷⁾ — Zależność modułu Younga od % metylacji poliamidu 1010

Jest to zrozumiałe, jeżeli weźmiemy pod uwagę znaczną objętość tych ugrupowań z jednej, a wysoką energię rotacji wiązań C-O i C-S z drugiej strony. Oprócz wzrostu rozpuszczalności daje się tu zauważyć znaczny spadek modułu Younga, co jest wynikiem osłabienia sił międzycząsteczkowych i wzrostu giętkości łańcucha.

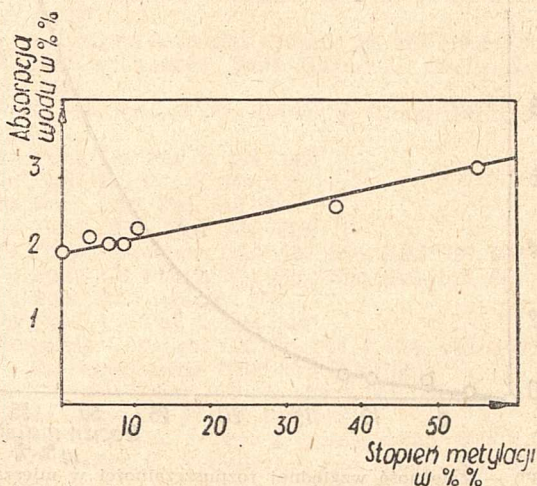
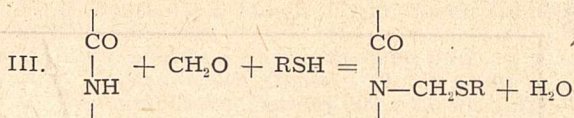
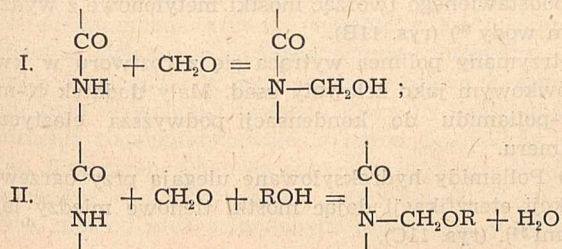
Tablica VI²⁷⁾
Własności N-metylowanych poliamidów 1010

% metylacji	E · 10 ⁻⁹ dyn/cm ²	% absorpcji wody	
		85% wilgotn. względn.	100% wilgotn. względn.
0	1,33	1,6	2,0
3,5	1,30	1,6	2,2
6	1,22	1,6	2,1
8	1,10	1,6	2,1
10	1,00	1,7	2,3
12	0,94	1,7	2,3
21	0,73	2,0	2,6
36	0,45	2,0	2,6
55	0,22	2,4	3,1

Reakcję podstawienia przeprowadza się tu w przeciwieństwie do N-alkilowania na gotowym polimerze.

Patenty^{22,29)} zastrzegają prowadzenie reakcji z formaldehydem jako źródłem grup —CH₂O— w obecności katalizatora kwasowego.

Reakcje z formaldehydem, alkoholami i merkaptanami przebiegają wg równań:



Rys. 7²⁷⁾ — Zależność absorpcji wody od % metylacji poliamidu 1010 przy 100% wilgotności względnej

Przeprowadzone w ostatnich latach badania Cairnsa i tow.³⁰⁾ dały bogaty materiał doświadczalny dotyczący tej grupy poliamidów. Tablica VII podaje własności N-metoksymetylo-poliheksametylenoadipamidu w zestawieniu z niesubstytuowanym poliamidem 66.

Tablica VII³⁰⁾
Własności N-metoksymetylopoliheksametylenoadipamidów

	Niesubstytuowany	35% subst.	50% subst.
Maksymalne stężenie w gorącym 80% etanolu	0%	ca 40%	> 60%
Pkt mięknięcia °C	264	150—160	100—110
Wytrzymałość na zerwanie kg/cm ²	560—700	315—420	140—210
Skurcz elastyczny przy 100% rozciągu w%	30—35	70—80	90—95

Poliamidy te znajdują zastosowanie w produkcji wysokoelastycznych błon²⁸⁾, a ich roztwory jako środki impregnacyjne. Patentowano również³¹⁾ zastosowanie N-metoksymetylo-poliamidu 66 do wiązania wyższych alkoholi i hydrolizowanych poliestrów na związki nierozpuszczalne w wodzie.

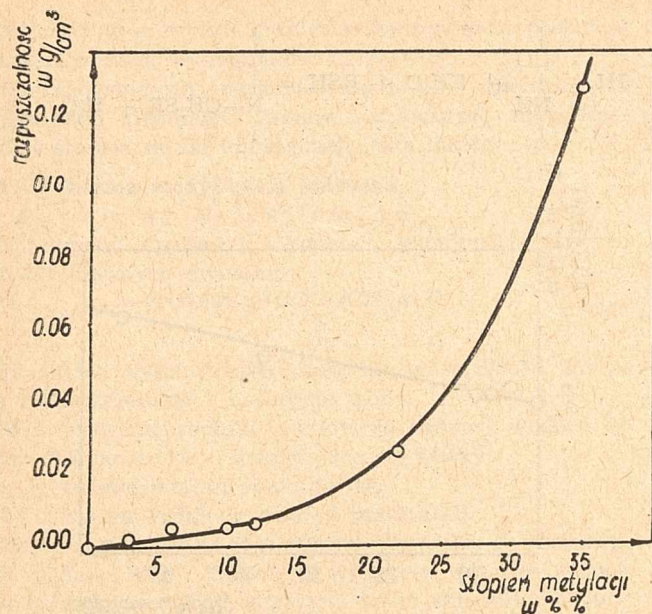
c. Poliamidy C-alkilowane

Podstawienie alkilu do atomu węgla nie powoduje usunięcia wiązań wodorowych, wywołuje jedynie steryczną dezorganizację struktury polimeru. Wpływ ten zależy jest obok rodzaju podstawnika od położenia alkilu w łańcuchu.

Podstawienie metylu do węgla sąsiedniego do azotu powoduje ekranowanie oddziaływań grup CO i NH nie połączonych wiązaniem wodorowym²⁶⁾ oraz mierne osłabienie sił międzycząsteczkowych (rys. 9).

Otrzymywano włóknotwórcze polimery dwuamin z kwasami trójmetyloadypinowymi³²⁾. Wpływ 3 grup metylowych jest tu tak znaczny, że powoduje rozpuszczalność polimeru w rozpuszczalnikach takich jak alkohole i ketony.

Włóknotwórczy polimer daje również heksametylenodwuamina kondensowana z kwasem beta-metylo-adi-pinowym³³⁾.

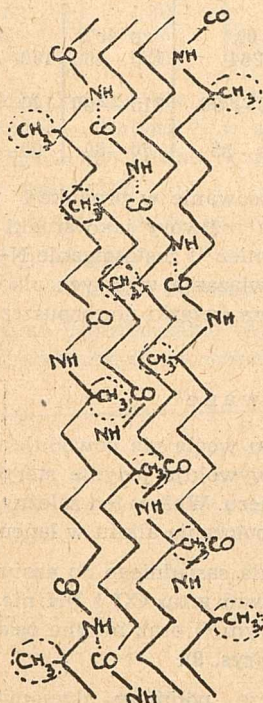


Rys. 8²⁷⁾ — Zależność względnej rozpuszczalności w mieszaninie metanolu i chloroformu od % metylacji poliamidu 1010

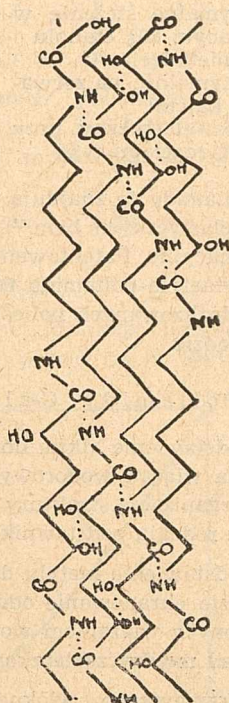
Charakterystyczne jest, że osłabienie zdolności do krystalizacji jest tu już wyraźne dla soli monomerycznej. Rozpuszczalność soli „metylo-66” jest również znacznie wyższa niż zwykłej soli 66.

d. Poliamidy hydroksylowane

Peauvalet i Champetier³⁴⁾ uzyskali polimery heksametylenodwuaminy z kwasem α, α' -dihydroksydypinowym odznaczające się wytrzymałością mechaniczną, która znacznie przewyższa zwykły polimer 66.



Rys. 9²⁸⁾ — Budowa polimeru kwasu omega-amino-omega-metylo kapronowego



Rys. 10³⁴⁾ — Budowa poliamidu „hydroksy — 66”

Powstające dodatkowe płaszczyzny polarne z grup OH i wiązania wodorowe (rys. 10) zwiększają siły międzycząsteczkowe i podwyższają punkt mięknięcia.

Poliamid „hydroksy-66” posiada wytrzymałość na zerwanie rzędu 9000 kg/cm² i wydłużenie 500%.

Przykład ten wskazuje, że siły międzycząsteczkowe decydujące o szeregu własności polimeru są funkcją grup polarnych w łańcuchu. Stwarza to możliwości zwiększania lub zmniejszania tych sił przez dobór odpowiednich podstawników.

Pomimo wyjątkowych własności fizycznych, poliamid hydroksylowany nie znalazł zastosowania technicznego ze względu na trudności i wysoki koszt syntezy monomerów.

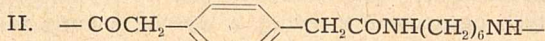
e. Poliamidy z pierścieniami w łańcuchu

Wprowadzenie do łańcucha poliamidu grup cyklicznych powoduje 2 efekty:

1. usztywnienie samego łańcucha,
2. pewne rozluźnienie sił międzycząsteczkowych.

Otrzymane polimery kwasu adypinowego z trans-heksahydro-fenyleno-dwuaminą (I)³⁵⁾ oraz kwasu p-fenyleno-dwuoctowego z heksametylenodwuaminą (II)³⁶⁾ wykazują własności charakterystyczne dla materiałów plastycznych. Cechuje je wysoki punkt mięknięcia, wysoki moduł Younga, a jednocześnie przejrzystość i kruchość. Są one na ogół polimerami niewłóknotwórczymi. Polimery włóknotwórcze (odznaczające się jednak niską elastycznością) o punkcie mięknięcia 260–290°C otrzymano przez polikondensację kwasu glutarowego z bis(p-amino-cykloheksyl)metanem (III)³⁷⁾.

Poliamidy z grupami cyklicznymi:



f. Poliamidy trójwymiarowe

Powstałe trójwymiarowych makrocząstek związane z kruchością, nietopliwością i nierozpuszczalnością polimeru jest u poliamidów zjawiskiem w zasadzie niepożądanym. Jednakże pewne usiatkowanie łańcuchów przez utworzenie rzadko rozłożonych mostków powoduje wzrost elastyczności polimeru bez obniżenia wytrzymałości i wpływa dodatnio na własności włókien. Usiatkowanie łańcuchów poliamidu można uzyskać przez:

- a. utlenienie
- b. N-metylowanie
- c. hydroksylowanie

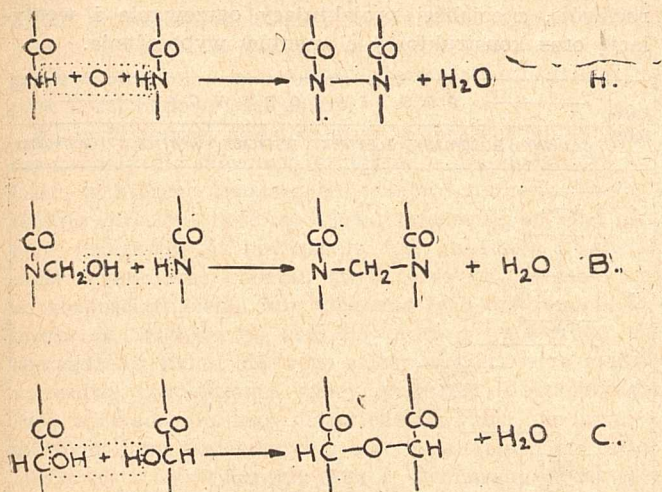
a) Jeżeli polikondensację soli monomerycznej prowadzi się w obecności niewielkich ilości tlenu, zachodzi utlenienie grup NH i wytworzenie między łańcuchami kowalentnego wiązania N-N (rys. 11A). Przy większych ilościach tlenu otrzymuje się twardy i kruchy polimer siatkowy³⁸⁾.

b) Działając na poliamid formaldehydem w środowisku kwaśnym otrzymuje się, jak powiedziano wyżej, N-metylową pochodną.

N-metylopoliamid reaguje z nadmiarem poliamidu niepodstawionego tworząc mostki metylenowe z wydzielaniem wody³⁹⁾ (rys. 11B).

Otrzymany polimer wytrąca się z roztworu w kwasie mrówkowym jako żelowaty osad. Mały dodatek N-metylopoliamidu do kondensacji podwyższa elastyczność polimeru.

c) Poliamidy hydroksylowane ulegają przy ogrzewaniu reakcji eteryfikacji dając mostki tlenowe między łańcuchami³⁴⁾ (rys. 11C).



Rys.11 — Powstawanie poliamidów trójwymiarowych

Dzięki wysokiej energii rotacji wiązania C—O tak usiatkowane łańcuchy odznaczają się wysoką elastycznością. Przy większej ilości wiązań C—O—C polimer staje się twardy i kruchy.

Zakończenie

Przedstawiony powyżej krótki zarys najważniejszych metod modyfikacji poliamidów wskazuje na istnienie ściślejszej zależności między własnościami polimeru, a jego budową.

W oparciu o teoretyczne podstawy chemii związków wielkocząsteczkowych można zmieniać własności sztucznych tworzyw w dowolnych kierunkach, a często również syntetyzować pożądane typy polimerów.

Literatura

- 1) Collected papers of WH Carothers on High Polymeric Substances
- 2) C. S. Fuller, W. O. Baker, R. S. Pape: J. Am. Chem. Soc. **62**, 3275 (1940)

- 3) W. O. Baker, C. S. Fuller: J. Am. Chem. Soc. **65**, 1120 (1943)
- 4) H. Mark Ind. Eng. Chem.: **34**, 1343 (1942)
- 5) A. A. Tager Uspiechi Chimii: **18**, 557 (1949)
- 6) C. W. Bunn Trans. Faraday Soc.: **35**, 482 (1939)
- 7) Broser, Goldstein, Krueger: Kolloid Zeitschr. **106** 187 (1944)
- 8) E. A. Szugam Uspiechi Chimii: **19**, 157 (1950)
- 9) M. B. Kistiakowski, Fali Nazmi: J. Chem. phys. **6**, 18 (1938)
- 10) S. C. Schuman, J. G. Aston: J. Chem. Phys. **6**, 485 (1938)
- 11) Du Pont, US Pat. 2, 214, 402
- 12) Du Pont, US Pat. 2, 265, 119
- 13) Du Pont, Brit. Pat. 542, 838
- 14) Du Pont, Brit. Pat. 551, 820
- 15) IG Farbenindustrie, DRP 737, 950; DRP 737, 952
- 16) Du Pont, US Pat. 2, 374, 576; Brit. Pat. 570, 649
- 17) Du Pont, Brit Pat. 568, 571
- 18) Du Pont, US Pat. 2, 456, 344
- 19) Monsanto Chemical Co. US Pat. 2, 499, 932 (1950)
- 20) IG Farbenindustrie DRP 802, 891 (1951)
- 21) A. Ziabicki: Przem. Chem. (**30**) **7**, 649 (1951)
- 22) F. Mc Grew US Pat. 2, 396, 715
- 23) Catlin, Czerwin, Wiley: J. Polymer Sci. **2**, 412 (1947)
- 24) W. O. Baker, C. S. Fuller: J. Am. Chem. Soc. **64**, 2399 (1942)
- 25) Biggs, Frosch, Erickson: Ind. Eng. Chem. **38**, 1016 (1946)
- 26) G. Champetier i R. Aelion: Bull. Soc. Chim. **1948**, 636
- 27) W. O. Baker, C. S. Fuller: J. Am. Chem. Soc. **65**, 1120 (1943)
- 28) Emerson, Wittbecker, Houtz, Watkins: Ind. Eng. Chem. **40**, 875 (1948)
- 29) Du Pont Brit. Pat. 573, 482
- 30) Cairns, Larchar, Foster, Schneider, Schreiber: J. Am. Chem. Soc. **71**, 651 (1949)
- 31) Imp. Chem. Ind., Ltd. Brit. Pat. 593, 091
- 32) Shell Development Co US Pat. 2, 441, 958
- 33) A. Ziabicki, prace niepublikowane
- 34) G. Beauvalet, G. Champetier: Bull. Soc. Chim. **1949** 636
- 35) Masamoto Watanaba: Chem. High Polymer Japan **7** 34 (1950) CA **45**, 7356c (1951)
- 36) Shumsuke Murahashi, Rinnosuke Anzai: Chem. High Polym. Japan **3**, 33 (1946) CA **44**, 11106c (1950)
- 37) D. C. Pease, C. T. Handy US Pat. 2, 585, 163 (1952)
- 38) Korszak i Rafikow: D. A. N. SSSR **56**, 597 (1947)

Projektowanie laboratoriów chemicznych II

W. Hennel

Nawiązanie do poprzedniego artykułu pod tym samym tytułem oraz krótkie podsumowanie dyskusji, którą ten artykuł wywołał. Wskazanie na podstawie faktów, do czego prowadzi niedoceniające specyficznych trudności związanych z projektowaniem laboratoriów. Szczegółowe omówienie racjonalnej drogi powstawania projektu laboratorium w pracy zespołowej różnych specjalistów.

Przed niespełna dwoma laty napisałem pierwszy artykuł pod tym samym tytułem (1). Do napisania go skłoniło mnie wówczas natknięcie się na trudności przy projektowaniu i budowie laboratorium chemicznego. Przekonałem się, że trudności tych nie doceniają nawet chemicy korzystający z gotowych urządzeń laboratoryjnych, a tym bardziej inżynierowie innych specjalności, którzy biorą udział w projektowaniu rozbudowy przemysłu chemicznego. Pierwszy artykuł, wskazując szereg problemów, świadomie i celowo pomija szczegółowe rozwiązania lub podaje je jedynie przykładowo. Celem artykułu było wywołanie dyskusji, która by naświetliła te zagadnienia i spopularyzowała je wśród czytelników. Redakcja „Przemysłu Chemicznego” uznając ważność tematu, zwróciła się do czytelników z apelem (2), a do niektórych spośród nich z imiennym wezwaniem o podjęcie

dyskusji. Że wywołanie dyskusji przypadło we właściwym czasie, świadczy najlepiej prawie że współczesne ukazanie się cyklu artykułów w literaturze radzieckiej (3) oraz wydanie zbiorowej pracy w Ameryce (4) na temat projektowania laboratoriów. Zapoznanie się z tą literaturą, a w pierwszym rzędzie przeczytanie zwięzłego obfitującego w treść artykułu Gajewoj (5) szczerze zalecam każdemu, komu przypadnie w udziale praca przy projektowaniu lub urządzaniu laboratorium.

Niestety trzeba przyznać, że dyskusja nie przyniosła oczekiwanych wyników. Większość wezwanych przez Redakcję nie zabrała głosu, a ilość artykułów była dość szczupła. Na pierwszym planie należy postawić artykuł J. Minczewskiego i K. Tuszyńskiego (6), jako najobszerniejszy i wskazujący gruntowne przemyślenie poruszanych tematów. Stanowi on doskonałe rozszerzenie i uzu-

pełnienie mojego pierwszego artykułu. Szkoda, że artykuł na tym poziomie jest odosobniony. Bardzo interesujący jest artykuł A. Sigalina (7), który ma charakter raportu ze zwiedzenia zagranicznego instytutu. Inne głosy (8, 9, 10) stanowią również cenny dorobek w tej dziedzinie. Krótka notatka M. Kwiatkowskiego (9) porusza sprawę normalizacji. Do tej szczególnie ważnej sprawy powracam we właściwym miejscu niniejszego referatu.

W dalszym ciągu apeluję do czytelników o nadsyłanie artykułów na temat projektowania, budowy i urządzania laboratoriów, bo temat jest aktualny, nawet palący wobec szybkiego powstawania nowych zakładów przemysłowych wymagających nowych laboratoriów. Szczególnie pożądane są artykuły poświęcone wyodrębnionym zagadnieniom, jak np. wentylacja, oświetlenie, urządzenia bezpieczeństwa, zabezpieczenia przed wstrząsami itp.

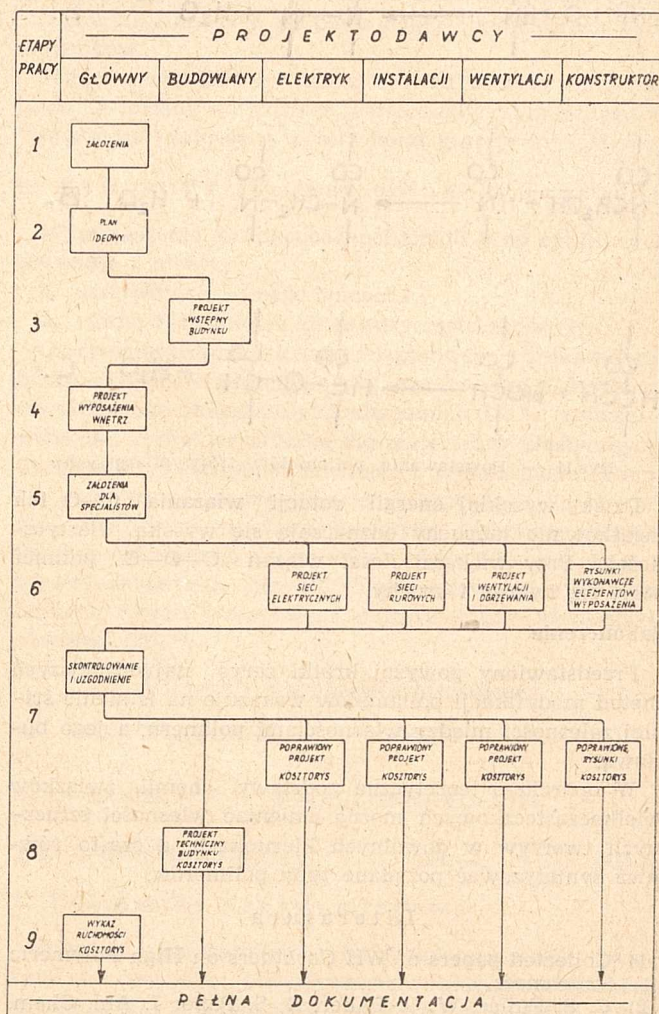
Stwierdzając w dalszym ciągu na podstawie własnej praktyki, że zagadnienia związane z projektowaniem laboratoriów nie są znane szerszemu ogółowi inżynierów pracujących nad dokumentacją dla Planu Sześcioletniego, piszę niniejszy artykuł w nadziei, że gdy trafi do właściwych rąk wpłynie na uniknięcie błędów, które powstają z niewłaściwego postępowania przy opracowywaniu dokumentacji dla laboratoriów.

Spśród ostatnich dziesięciu znanych mi przypadków budowy lub znacznego powiększania głównych laboratoriów fabryk, zaledwie w czterech przypadkach przystąpiono do opracowywania dokumentacji w logicznym porządku zbliżonym do opisanego poniżej oraz z pełną świadomością trudności związanych z tym projektowaniem. W jednym przypadku w chwili włączenia do pracy projektowej chemika wyspecjalizowanego w projektowaniu laboratoriów był już wykonany wstępny projekt budynku. Pod wpływem krytyki chemika projekt ten powrócił do biura budowlanego w celu dokonania daleko idących zmian. W trzech przypadkach podobnie jak w poprzednio opisanym dokumentacja budowlana też była gotowa, lecz po zbadaniu przez chemika okazała się całkowicie bezużyteczna. Wobec tego pominięto ją i rozpoczęto projektowanie od nowa. W dwóch przypadkach projektodawca chemik został zawezwany już po wymiarowaniu budynku. W obu tych przypadkach przesadzono na długie lata o tym, że dane fabryki nie będą posiadały racjonalnie rozwiązanych laboratoriów nawet po dokonaniu mniejszych czy większych przeróbek nowopowstałych budynków.

Zdawałoby się, że fakty takie nie powinny mieć miejsca wobec istnienia ścisłych przepisów normujących wykonywanie i zatwierdzanie dokumentacji inwestycyjnej. Błąd polega na traktowaniu budowy laboratorium jako sprawy drugorzędnej, na ignorowaniu podstawowych zagadnień laboratorium lub zbyt małym ich uwypukleniu przez inwestora, a przede wszystkim na powierzaniu opracowania od początku projektodawcom budowlanym. Tą drogą może powstać jedynie projekt budynku, a nie projekt laboratorium jako całości. Aby zapobiec powtarzaniu takich błędów, pragnę wskazać w niniejszym artykule racjonalną drogę powstawania projektu laboratorium.

Nad projektem laboratorium pracuje szereg różnych specjalistów, wśród których pierwsze miejsce winien zająć chemik znający zadania danego laboratorium i charakter jego przyszłej pracy oraz obeznany z kompleksem zagadnień projektowania i budowy. Chemikowi temu przypada rola głównego projektodawcy kierującego całością pracy i koordynującego pracę pozostałych specjalistów, którymi są: budowniczowie (przeważnie archi-

tekt i statyk), elektrycy, specjaliści projektujący sieć rurociągów, specjaliści projektujący ogrzewanie i wentylację oraz konstruktorzy elementów wyposażenia.



Załączony schemat przedstawia przebieg pracy projektodawczej całego zespołu. W pionowych kolumnach umieszczono pracę poszczególnych specjalistów lub grup jednej specjalności. Rzędy poziome wskazują kolejne etapy pracy ponumerowane od 1 do 9. Dalszy opis jest podzielony na punkty odpowiadające tym numerom schematu.

Punkt 1 stanowi opracowanie założeń. Teoretycznie opracowanie założeń należy do inwestora, tj. do zakładu, dla którego ma być budowane laboratorium. Jednakże praktyka wykazała, że korzystniejsze jest, gdy opracowuje je specjalista. Opracowanie należy zacząć od możliwie dokładnego zestawienia zadań laboratorium. Z zadań wynika ilość i jakość komórek funkcjonalnych. Wielkość przestrzenną poszczególnych komórek ustala się na podstawie urządzeń albo na podstawie wielkości ich obsady. Gdy chodzi o laboratoria analityczne, do ustalania wielkości obsady służą tak zwane wskaźniki czasowe poszczególnych oznaczeń analitycznych. Jednakże należy je traktować krytycznie, gdyż wartość tych wskaźników zależy od wielu czynników ubocznych, chociażby np. od rozwiązania pomieszczeń i urządzeń laboratoryjnych. Wielkość poszczególnych komórek funkcjonalnych laboratorium najwygodniej wyrażać ilością modułów. Oczywiście wymiary modułu winny być zawsze ustalone. Na temat modułu pisałem w pierwszym artykule, zaś artykuł I. Minczewskiego i K. Tuszyńskiego (6) dokładnie sprecyzował to pojęcie. Aby założenia były zgodne z

przepisami o dokumentacji inwestycyjnej należy je uzupełnić przybliżonym kosztem budowy, co można uczynić jedynie przez porównywanie otrzymanej wielkości danego laboratorium z wielkością innych laboratoriów, których koszt budowy jest znany.

Punkt 2 stanowi najistotniejsze, a zarazem najtrudniejsze zadanie dla głównego projektanta. Na podstawie założeń, w których poszczególne komórki funkcjonalne posiadają określoną ilość modułów, opracowuje on plan ideowy, polegający na powiązaniu tych modułów. Pracę tę musi wykonywać chemik, gdyż tylko on orientuje się w ważności zbliżenia lub oddalenia tych czy innych komórek ze względu na przyszłą pracę i współpracę. Od sporządzenia planu ideowego zależy w pierwszym rzędzie szczęśliwe rozwiązanie całej przyszłej dokumentacji. Przy sporządzaniu tego planu chemik musi się liczyć z możliwościami budowlanymi, z wymaganiami sieci instalacyjnych i elektrycznych oraz z wymiarami podstawowych elementów wyposażenia, tj. stołów laboratoryjnych, dygestoriów itp. Plan ideowy nie może być zbyt sztywny, aby nie krępował architekta, który w dalszym stadium pracy ma włożyć w projekt jak najwięcej inicjatyw. Z tego względu słuszne jest w pewnych przypadkach konstruowanie projektu ideowego w postaci szeregu zespołów pomieszczeń, których łączenie w całość i uzupełnianie klatkami schodowymi pomieszczeniami nielaboratoryjnymi itp. pozostawia się architektowi, zalecając zachowanie bez zmian wewnętrznych ich układu oraz wysuwając szereg dezyderatów. Pewne cechy budynku musi narzucić chemik. Do nich należy np. moduł okienny, który przesądza o stylu urządzenia wewnętrznego i o ekonomii miejsca. Wyjaśnia to szerzej cytowany już artykuł J. Minczewskiego i K. Tuszyńskiego (6).

Punkt 3 stanowi pole do popisu architekta. Plan ideowy opracowany przez chemika w opisie i szkicach wymiarowych przechodzi do biura projektów budowlanych, gdzie powstaje wstępny projekt budynku. Chemik musi czuwać nad postępem pracy, aby nie został zaskoczony faktem, że gotowy projekt oddalił się zbyt od pierwowzoru, którym jest plan ideowy. Współpraca chemika z architektem polega na wzajemnych ustępstwach we wspólnym dążeniu do najlepszego wyniku.

Punkt 4 jest zakończeniem projektu wstępnego laboratorium jako całości. Gotowy wstępny projekt budynku laboratoryjnego powraca do rąk chemika, który wprowadza szkice wyposażenia i umeblowania na rzuty poziome. Tą drogą sprawdza się najdokładniej całość projektu i wykrywa konieczności nawet najdrobniejszych poprawek, jak np. małe przesunięcie drzwi, aby zmieścić stół laboratoryjny itp. Na uwzględnienie tych poprawek jest czas przy opracowywaniu projektu technicznego budynku. Tak opracowane rysunki wymagają szczegółowego wyjaśnienia w postaci referatu obejmującego zarówno opis wnętrza poszczególnych pomieszczeń, jak i pracy w nich wykonywanej.

W ten sposób na projekt wstępny laboratorium składa się projekt wstępny budynku laboratoryjnego, opis wnętrza i rysunki rozmieszczenia wyposażenia, jak również przybliżony kosztorys. Ten ostatni podobnie jak kosztorys wymieniony w punkcie 1 może być wykonany jedynie przez porównanie z innymi laboratoriami. Jednakże w tym stadium dokumentacji może on być znacznie dokładniejszy niż poprzedni, przede wszystkim dlatego, że opiera się na ostatecznie już ustalonej kubaturze budynku.

Punkt 5 rozpoczyna opracowanie projektu technicznego. Nad projektem technicznym pracuje cały zespół. Do

chemika należy dostarczenie odpowiedniego materiału każdemu ze specjalistów. A mianowicie każdy z nich oprócz pełnego projektu wstępnego laboratorium powinien otrzymać specjalnie dla niego opracowany referat poparty rysunkami, który ma służyć jako założenie do wykonania danego projektu specjalnego.

Elektrykowi do opracowania projektu sieci siłowej należy wskazać wszelkie punkty poboru mocy, podać ich maksymalne obciążenie oraz współczynniki równoczesności dla poszczególnych gałęzi oraz dla całości sieci. Bez tych współczynników dochodzi się w sumie do absurdalnie wysokiej mocy. Np. w laboratorium analitycznym dla zapewnienia wszystkim pracownikom możliwości posługiwania się grzejnikami na stołach i pod dygestoriami przewiduje się wiele punktów odbioru, które nigdy nie będą równocześnie obciążane. Ponadto uwzględnia się możliwość włączania rozmaitych mufl, suszarek itp. Suma poszczególnych mocy wielokrotnie przekracza faktyczne zużycie mocy w laboratorium analitycznym danej wielkości. Jedynie racjonalne zastosowanie współczynników równoczesności może uchronić przed przeinwestowaniem urządzeń elektrycznych. Sam elektryk nie jest w stanie o tych sprawach decydować i opiera się całkowicie na liczbach podanych mu przez chemika.

Problemy oświetlenia laboratorium posiadają mniej cech specyficznych, toteż w tej dziedzinie można pozostawić elektrykowi swobodę. Należy go jedynie poinformować, które miejsca wymagają wzmocnionego oświetlenia, w których oświetlenie będzie włączane niezależnie od całości i podać wszystkie potrzebne gniazda wtykowe świetlne, pamiętając np. o każdej wadze analitycznej itp. Założenia dla elektryka obejmują również rozmieszczenie telefonów, zegarów i sygnalizacji.

Założenia do projektu sieci rurowych mają wiele cech wspólnych z założeniami do projektu sieci siłowej. Należy w nich zaznaczyć wszelkie punkty czerpalne, które daje się do dyspozycji laborantom w założeniu, że nie wszystkie będą wykorzystywane równocześnie. Umiejętne zastosowanie współczynników równoczesności jest i tu niezbędne. Trudność przy opracowaniu tych założeń jest o tyle większa, że odbiorniki elektryczne mają moc ściśle zdefiniowaną i nawet wypisaną na każdym z nich, zaś pobór gazu, wody, powietrza sprężonego itp. z poszczególnego punktu można ustalić jedynie w przybliżeniu.

Do założeń dotyczących wentylacji powinny wchodzić zarówno wymagania co do wentylacji ogólnej w każdym pomieszczeniu, jak i szczegółowe dane o wentylacji specjalnej, pod którą rozumie się wywietrzanie dygestoriów i okapów, odpylanie młynów itp.

Dla konstruktora elementów wyposażenia chemik sporządza szkice wymiarowe i opisy. Zadaniem konstruktora jest wykonanie rysunków warsztatowych. Koszt sporządzania rysunków wykonawczych jest bardzo wysoki i może przewyższyć wartość projektowanego obiektu. Dlatego projektowanie każdego elementu dla każdego laboratorium z osobna jest rozrzutnością. Od dawna istnieje potrzeba posiadania zbioru rysunków wykonawczych różnych typów stołów laboratoryjnych, dygestoriów, okapów, postumenów pod wagi i instrumenty, zespołów do ciemni i zmywalni szkła, półek, regałów itp. dostępnego dla całego przemysłu. Z takiego zbioru można by czerpać gotowe typy i do nich stosować wymiary podstawowego modułu. Wtedy wyjątkowo byłoby potrzebne opracowanie jakiegoś sprzętu dostosowanego do specyficznych wymagań danego laboratorium. Przy tym

każde nowe opracowanie zwiększałoby zasobność archiwum.)*

Poruszone tu sprawy zbliżone są do zagadnień normalizacji. Jak już wspomniałem notatka M. Kwiatkowskiego (9) poświęcona jest kwestii normalizacji. Notatka podtrzymuje pogląd wyrażony w moim pierwszym artykule mówiąc, że normalizacja całych laboratoriów „przyniosłaby więcej szkody, niż pożytku“, natomiast wzywa do normalizacji elementów wyposażenia i podaje jako przykład stół, który proponuje przyjąć za normę. Pomijam kwestię, czy ten właśnie typ stołu nadawałby się do normalizacji i sięgam dalej do zagadnienia, czy normalizacja elementów wyposażenia laboratoryjnego, jak stoły, okapy, dygestoria itp. jest istotnie potrzebna. Ustanowioną normę należy uważać za pewnego rodzaju nakaz: gdy norma istnieje, nie należy wykonywać przedmiotów nie objętych normą. Otóż wydaje mi się, że pozostawienie zupełnej swobody w urządzaniu wnętrza laboratoriów ze względu na specyficzne ich różnice jest koniecznością, przynajmniej w obecnej chwili. Wspomniane wyżej archiwum rysunków wykonawczych może znacznie lepiej spełniać zadanie niż obowiązujące normy, gdyż pozwoli nie tylko na wybór typu, ale i na jego modyfikację w miarę potrzeby i chęci. Bezwzględnie potrzebne jest wprowadzenie norm na części składowe wyżej wymienionych elementów, a więc na płytki ceramiczne, zlewy, grzejniki elektryczne, armaturę itp. Dopiero po znormalizowaniu tych części rysunek wykonawczy będzie miał zastosowanie dla różnych laboratoriów. Praktyka wykazuje, że dzisiaj wykonywa się rysunki dostosowane do posiadanych przypadkowo części składowych, a gdy nadejdzie nowa seria tych części, rysunki te, a czasem nawet i gotowe sprzęty trzeba przerabiać. Jak wynika z artykułu Zb. Maraszkiewicza i J. Ordon (1) normalizacji szkła i porcelany dla użytku laboratoryjnego zaszła już dość daleko. Najwyższy czas, aby w programie normalizacji znalazły się przedmioty, o których mowa powyżej.

Punkt 6 polega na opracowaniu szeregu projektów specjalnych przy współpracy chemika. O trudności koordynacji tych prac wspomniałem w poprzednim artykule. Sprawa byłaby prosta, gdyby specjaliści pracowali równocześnie i we wspólnym biurze. W praktyce bywa inaczej: są oni rozrzućeni po biurach projektów i każdy przystępuje do danej pracy w innym terminie. Wynika z tego hamowanie pracy jednego przez drugiego, ponieważ poszczególne projekty się uzupełniają. Zwłaszcza do projektu sieci elektrycznej wchodzi wiele danych z pozostałych projektów, jak np. wielkość i lokalizacja wentylatorów z projektu wentylacji, wielkość i lokalizacja kompresorów, pomp itp. z projektu sieci rurowych.

*) Biprochem podjął inicjatywę autora i stopniowo gromadzi takie rysunki.

Punkt 7 obejmuje dokonanie poprawek we wszystkich projektach specjalnych dla ostatecznego ich powiązania. Praca ta jest zbędna, jeżeli opracowanie punktu poprzedniego nastąpiło we właściwych warunkach i we właściwym czasie dając projekty zharmonizowane. Ponadto w punkcie 7 do głównego projektanta należy wyszukanie w projektach specjalnych i zaakcentowanie wszelkich wymagań pod adresem budownictwa oraz przekazanie ich do biura projektów budowlanych wraz z własnymi wymaganiami, o których była mowa w punkcie 4.

Punkt 8 obejmuje opracowanie projektu technicznego budynku uwzględniającego wszelkie wymagania i poprawki.

Punkt 9 polega na opracowaniu przez chemika szczegółowej listy ruchomości do zakupu. Mogą tu wchodzić zależnie od okoliczności aparaty, instrumenty, szkło, chemikalia, książki, czasopisma. Aby taka lista była pełna, może się okazać potrzeba wezwania dodatkowych specjalistów do jej opracowania ze względu np. na sprzęt przeciwpożarowy, wyposażenie warsztatu podręcznego itp. Dla uproszczenia schemat pomija te szczegóły.

Praca każdego projektodawcy zamyka się sporządzeniem kosztorysu danego fragmentu. Z tych kosztorysów składa się ostateczny kosztorys całości. Na tym opracowanie dokumentacji się kończy. Im dokładniej jest ona wykonana i sprawdzona, tym łatwiejszy jest przebieg budowy, przy której niezbędny jest nadzór autorski wszystkich specjalistów, a zwłaszcza głównego projektodawcy-chemika.

Podany powyżej tok postępowania przy projektowaniu laboratorium nie jest sztywnym szablonem, lecz wynika po prostu ze zdrowego rozsądku i może być dostosowany do warunków i ludzi. Został on wielokrotnie potwierdzony w praktyce w sensie dodatnim i ujemnym. Zwłaszcza w tym ostatnim, gdyż każde nieuzasadnione odstępstwo od niego musiało być opłacone improwizowaniem mniej lub więcej udanych przeróbek.

Literatura

1. W. Hennel: Przem. Chem. (30)7, 79 (1951)
2. Przem. Chem. (30)7, 88 (1951)
3. Zawod. Labor. (1950), 1372
4. H. S. Coleman — Laboratory Design. Reinhold Publ. Co. 1950
5. A. A. Gajewaja: Zawod. Labor. (1950), 1380
6. J. Minczewski i K. Tuszyński: Przem. Chem. (30)7, 675 (1951)
7. A. Sigalin: Przem. Chem. (30)7, 281 (1951)
8. A. Swinarski: Przem. Chem. (30)7, 87 (1951)
9. M. Kwiatkowski: Przem. Chem. (30)7, 86 (1951)
10. Wł. Dobrzański: Przem. Chem. (30)7, 282 (1951)
11. Zb. Maraszkiewicz i J. Ordon: Przem. Chem. (31)8, 298 (1952)

W walce o wprowadzenie wszechstronnej mechanizacji, o oszczędność surowców i energii, o podniesienie jakości produkcji, o wzrost wydajności — niezbędnym pomocnikiem jest książka i prasa techniczna.

BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO - BADAWCZYCH MPChem.

Badania nad strukturą kapilarną kontaktów i nośników

W. Celler, Z. Placzek i St. Ciborowski

Zakład Syntezy Kontaktowej

Kier, mgr E. Treszczanowicz

532.6.08:542.973

Opracowano metodykę oznaczania objętości mikrokapilar w zależności od ich średnicy dla ciał porowatych. Metoda polega na pomiarze izoterm desorpcji CO₂ w temperaturze — 78°C. Porównano strukturę kapilarną paru kontaktów do syntezy Fischer-Tropscha oraz ich nośników.

Разработана методика определения объема микрокапилляр пористых веществ в зависимости от их диаметра. Метод основан на измерении изотерм десорбции CO₂ в температуре — 78° С. Сопоставлена капиллярная структура нескольких контактов для синтеза Фишер — Тропша и их носителей.

The method of determining the capacity of microcapillaries of porous substances in dependence of their diameter has been worked out. The method consists in measuring CO₂ desorption isotherms at the temperature of — 78°C. The comparison of capillary structure of some catalysts for Fischer-Tropsch synthesis has been given.

WSTĘP

Aktywność kontaktu zależy w pierwszym rzędzie od dwóch czynników: jakości i wielkości jego powierzchni. Dobre rozwinięcie powierzchni jest na ogół niezbędnym warunkiem, jaki musi spełniać aktywny kontakt. Jest ono możliwe tylko wówczas, gdy kontakt posiada strukturę kapilarną

Kapilary dzieli się na tzw. mikrokapilary i makrokapilary. Niekiedy stosuje się podział na trzy typy kapilar: mikro- o średnicy do 100 Å, kapilary przejściowe o średnicy od 100 do 1000 Å i mikrokapilary o średnicy ponad 1000 Å.

Zasadnicze znaczenie dla działania kontaktu ma stosunek ilościowy makro- do mikrokapilar. Praktycznie biorąc całą powierzchnia porowatego kontaktu zawarta jest wewnątrz kapilar, przy czym na ogół powierzchnia zawarta wewnątrz makrokapilar jest znikomo mała w porównaniu z powierzchnią zawartą wewnątrz mikrokapilar.

Pewne reakcje kontaktowe zachodzą więc głównie w mikrokapilarach.

Zadaniem makrokapilar jest doprowadzanie do mikrokapilar substratów i odprowadzanie produktów reakcji.

Jeżeli makrokapilar będzie za mało, mikrokapilary nie będą wykorzystane, jeżeli natomiast będzie za dużo — objętość kontaktu nie będzie wykorzystana racjonalnie. Poza stosunkiem objętości makrokapilar do mikrokapilar drugim ważnym czynnikiem, decydującym o jakości kontaktu, jest średnica mikrokapilar. Średnica ta może być bowiem tak mała, że cząsteczki reagentów nie będą w stanie przedyfundować w głąb mikrokapilar; w krańcowym przypadku średnica cząsteczki reagującej może być nawet większa niż średnica kapilary. Zgodnie ze znanymi prawami szybkość dyfuzji w głąb wąskich kapilar w przypadku cząsteczek o małej średnicy jest znacznie większa,

niż dla cząsteczek dużych. Np. wodór znacznie szybciej dyfunduje w głąb wąskich kapilar niż tlenek węgla. Jeżeli mikrokapilary kontaktu są zbyt wąskie, skład reagentów wewnątrz nich będzie inny niż w mieszaninie doprowadzanych do reakcji substratów. Np. w przypadku syntezy Fischer-Tropscha reagenty wewnątrz mikrokapilar będą bogate w wodór a ubogie w tlenek węgla, w wyniku czego w reakcji będzie powstawał w dużych ilościach metan.

Znajomość struktury kapilarnej posiada więc ogromne znaczenie dla zjawiska katalizy.

Przegląd metod badania struktury kapilarnej ciał porowatych

Do najbardziej prymitywnych metod należy obserwowanie badanego ciała pod mikroskopem. Metoda ta może być stosowana wyłącznie do makrokapilar. Inna prosta metoda, dająca już pewne wyobrażenie o strukturze kapilarnej badanego ciała, polega na określeniu gęstości a) z makro- i mikrokapilarami, b) tylko z mikrokapilarami i c) bez kapilar. Znajomość tych trzech gęstości pozwala na obliczenie objętości zajmowanej przez mikro- i przez makrokapilary^{1,3)}.

Do metod stosowanych w pracach naukowych dających dobre wyniki należą badania: 1. przy użyciu mikroskopu elektronowego^{2,3)}, 2. przy użyciu promieni Rentgena^{4,6)}, 3. opierające się na pomiarach szybkości przepływu gazów i cieczy przez ciała porowate⁷⁾.

Najlepsze jednak wyniki osiągnięto metodą porozymetru rtęciowego⁸⁾ i metodą kondensacji kapilarnej.

Tę ostatnią metodę zastosowano w referowanej pracy przede wszystkim ze względu na łatwość skonstruowania aparatury.

Metodą kondensacji kapilarnej^{11,14)} można mierzyć wielkość kapilar, których średnica jest nie mniejsza niż 10 Å.

Badanie struktury kapilarnej ciał porowatych metodą kondensacji kapilarnej

Omawiana metoda wykorzystuje zjawisko polegające na tym, że prężność pary nad cieczą w kapilarach jest mniejsza, niż nad płaską powierzchnią tejże cieczy, przy czym różnica ta jest tym większa, im mniejsza jest średnica kapilary. Mierząc ilość pary, jaka pod danym ciśnieniem skropli się w kapilarach badanego ciała, obliczyć można objętość kapilar o danej średnicy.

Równanie ujmujące ilościowo zjawisko kondensacji kapilarnej podał Kelvin⁹⁾:

$$\ln p/p_0 = \frac{-2\gamma v \cos \theta}{r R T} \quad (1)$$

gdzie p_0 jest to prężność pary nad daną cieczą w temp. T , p — prężność pary nad daną cieczą w tejże temperaturze w kapilarze o promieniu r , γ — napięcie powierzchniowe cieczy, v — objętość właściwa cieczy, θ — kąt zwilżania ścianek kapilary cieczą; R — stała gazowa.

Z równania (1) wynika, iż w kapilarach o promieniu r para zacznie się skraplać przy ciśnieniu p , względnie na odwrót, ciecz z takich kapilar zacznie odparowywać, jeżeli ciśnienie pary nad nią spadnie poniżej p .

Trudność stanowi znalezienie wartości θ . Stwierdzono, iż kąt zwilżania przy kondensacji jest inny, niż przy odparowywaniu cieczy z kapilar. W pierwszym przypadku $0^\circ < \theta < 90^\circ$, w drugim $\theta = 0$. Ponieważ $\cos 0^\circ = 1$, więc dla odparowywania cieczy z kapilar równanie (1) przybiera prostszą postać:

$$\ln p/p_0 = \frac{-2\gamma v}{r R T} \quad (2)$$

Jak wynika z równań (1) i (2), w kapilarach o danej średnicy w danej temperaturze ciecz skrapla się pod ciśnieniem wyższym, a odparowuje pod ciśnieniem niższym. Izoterma adsorpcji pary na adsorbencie porowatym nie przebiega więc zgodnie z izotermą desorpcji lecz występuje tu zjawisko histerezy²⁾.

W referowanej pracy doświadczalnie oznaczano izotermy desorpcji, przez co w obliczeniach można było oprzeć się na prostszym równaniu (2) zamiast bardziej skomplikowanego (1).

Porównanie wyników pomiarów metodą kondensacji kapilarnej z wynikami pomiarów innymi metodami wskazuje na daleko idącą (jak na tego rodzaju badania) zgodność. Np. dla pewnego gatunku żelu kwasu krzemowego stwierdzono metodą kondensacji kapilarnej, iż średnica najliczniej reprezentowanych kapilar wynosi 200 Å, metodą porozymetru rtęciowego otrzymano poniżej 300 Å, metodą mikroskopu elektronowego — 220 Å¹⁰⁾. Dla pewnego gatunku szkła porowatego średnia wielkość średnicy mikrokapilary zmierzona metodą adsorpcyjną (kondensacji kapilarnej) wynosi ok. 31 Å, natomiast wielkości otrzymane przy zastosowaniu innych metod zawarte są w granicach od 15 do 48 Å¹¹⁾.

Należy jednak podkreślić, iż mierząc metodą adsorpcyjną średnią wielkość średnicy kapilary tegoż szkła porowatego przy użyciu różnych gazów otrzymano od 31 Å dla azotu, argonu i tlenu — do 51 Å dla n-butanu. Stosując więc w omawianych pomiarach różne gazy, otrzymać można wyniki różniące się niekiedy dwukrotnie.

Tę dokładność należy więc przyjąć dla pomiarów bezwzględnych. Dla pomiarów porównawczych natomiast błąd jest znacznie mniejszy i nie powinien przekraczać 5%.

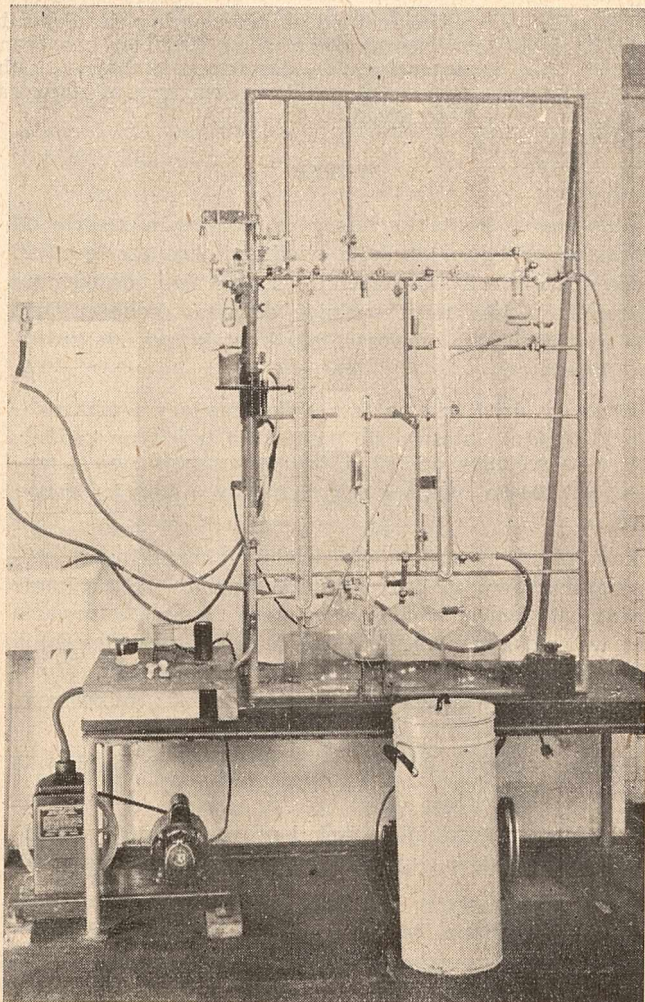
APARATURA

Pomiary izoterm adsorpcji i desorpcji wykonuje się dwiema metodami:

- metodą wagi sorpcyjnej, w której ilość zaadsorbowanego gazu określa się na podstawie przyrostu wagi adsorbenta¹²⁾.
- metodą wykorzystującą fakt, iż w układzie gaz — adsorbent ilość gazu w fazie gazowej zmienia się wskutek jego adsorpcji lub desorpcji, a więc zmienia się jego ciśnienie.

W referowanej pracy oparto się na tej drugiej metodzie.

Zastosowano aparaturę podobną do opisanej w komunikacie z prac nad oznaczaniem wielkości powierzchni ciał stałych¹³⁾ (fot. 1). Różnica polegała na tym, że adsorbowanego gazu nie sprężano rtęcią do coraz to wyższego ciśnienia, lecz zmieniano ciśnienie gazu w przestrzeni, w której znajdował się adsorbent przez dopuszczanie względnie odpuszczanie określonych jego ilości. Ciśnienie gazu mierzono różnicowym manometrem rtęciowym. Układ pompa olejowa — pompa dyfuzyjna pozwalał na odpompowywanie gazu z nad adsorbenta do ciśnienia ok. 0,05 μ Hg.

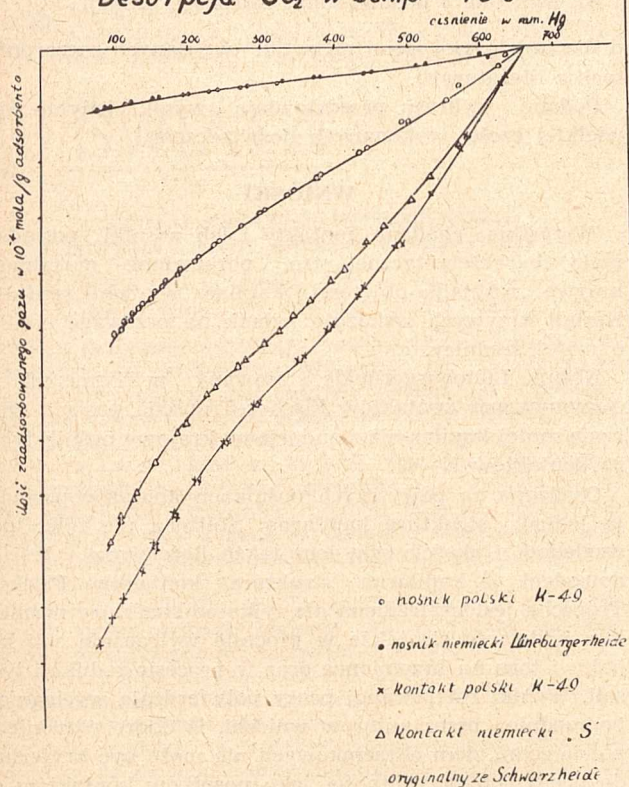


Fot. 1

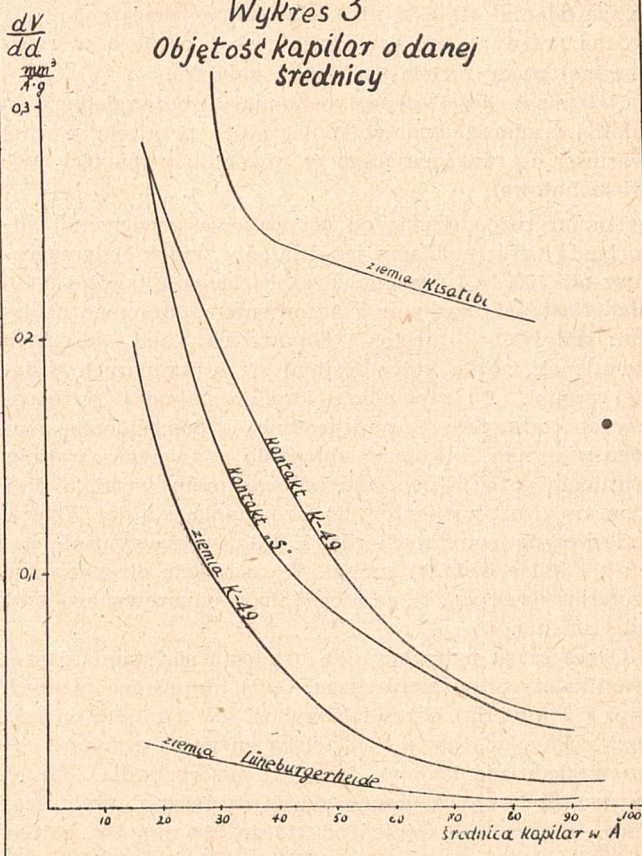
METODYKA PRACY

Jako adsorbent zastosowano w referowanej pracy dwutlenek węgla. Pomiary prowadzono w temp. -78°C . W warunkach pomiarów dwutlenek węgla nie występował w fazie ciekłej lecz zestawiał się. Analiza mechanizmu

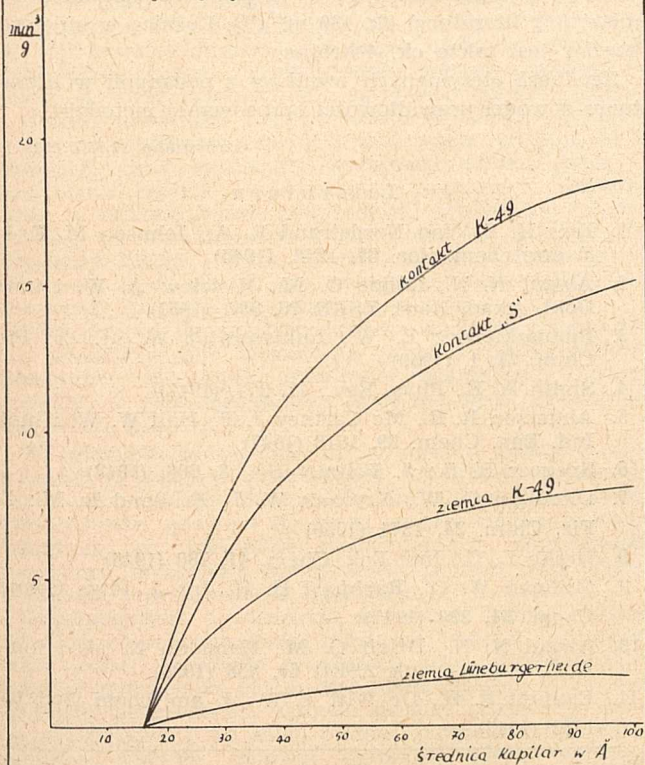
Wykres 1
Desorpcja CO_2 w temp -78°C



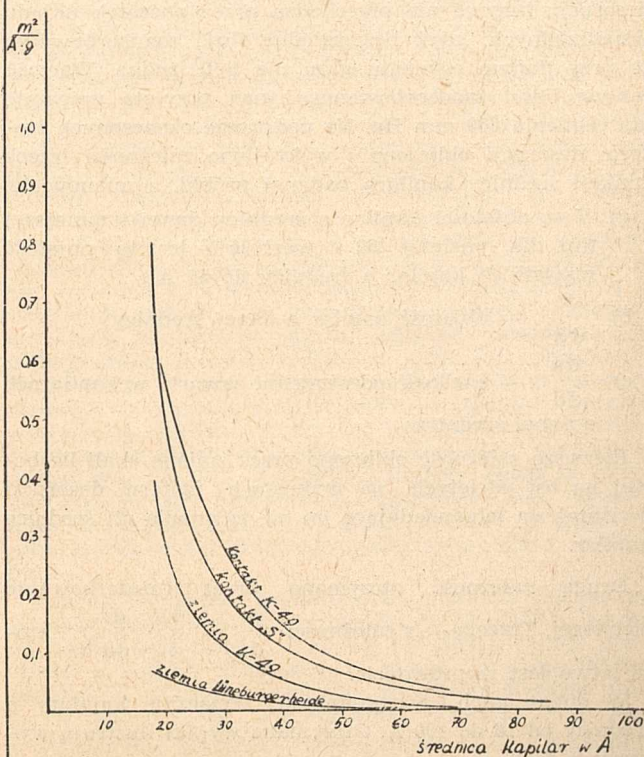
Wykres 3
Objętość kapilar o danej średnicy



Wykres 2
Objętość kapilar o średnicy danej i mniejszej (dla średnic od 16 Å)



Wykres 4
Powierzchnia zawarta w kapilarach o danej średnicy



zjawiska kondensacji kapilarnej prowadzi do wniosku, iż zestalanie się CO_2 nie jest istotną przeszkodą dla pomiarów porównawczych, o które w referowanej pracy przede wszystkim chodziło.

Natomiast jeżeli chodzi o pomiary bezwzględne, to istotną trudność stanowi konieczność przyjęcia pewnej wartości dla występującego w równaniu γ (napiecie powierzchniowe).

Pomiar rozpoczynano od oczyszczenia powierzchni adsorbenta przez poddanie jej działaniu wysokiej temperatury (do 300°C) i wysokiej próżni (ciśnienie poniżej $0,1 \mu\text{Hg}$). Następnie naczynie z adsorbentem zanurzono do łązki: stały CO_2 — aceton i dopuszczano nad adsorbent dwutlenek węgla, który zestalał się w kapilarach badanej próbki. Po zapełnieniu kapilar stałym CO_2 rozpoczęto desorpcję. Gaz rozprężano do pomocniczego małego naczynka, w którym uprzednio wytwarzano próżnię. Ciśnienie gazu w naczyniu adsorpcyjnym spadało przy tym mniej niż wynikałoby to z równania van der Waalsa.

Przyczyną powstałych różnic było odparowywanie gazu z kapilar badanej próbki. W rezultacie otrzymywano izotermę desorpcji, tj. zależność ilości odparowanego gazu od ciśnienia.

Okres czasu potrzebny do ustalenia się stanu równowagi zależy od ciśnienia gazu. O ile dla ciśnień niższych (np. 500 mm Hg) okres ten wynosi ok. 5 minut, o tyle przy ciśnieniach bliskich p_0 sięga on wielu godzin. Z tego względu nie badano izoterm adsorpcji dla ciśnień wyższych, lecz ograniczono się do określania tych izoterm w granicach ciśnień od 310 do 658 mm Hg , co odpowiada granicom średnic kapilar od 16 do $100 \text{ \AA}$.

WYNIKI DOŚWIADCZEŃ

W wyniku doświadczeń uzyskano zależność ilości zaadsorbowanego gazu od ciśnienia dla procesu desorpcji w stałej temperaturze, czyli izotermie desorpcji. Wykres 1 przedstawia izotermie desorpcji CO_2 z dwóch ziem krzemkowych i dwóch osadzonych na nich kontaktów Fischer-Tropscha. Ponieważ mierzono wyłącznie izotermie desorpcji, krzywe nie przechodzą przez początek układu współrzędnych, gdyż bezwzględna ilość zaadsorbowanego gazu przy danym ciśnieniu gazu nie była znana. Wartość zerową ilości zaadsorbowanego gazu przyjęto umownie dla ciśnienia 660 mm Hg . Na podstawie oznaczonych izoterm desorpcji obliczono i wykreślono zależności trzech funkcji średnicy kapilary badanej próbki, a mianowicie:

a) V — objętości kapilar o średnicy danej i mniejszej (np. dla odciętej $50 \text{ \AA}$ wartość V jest to objętość wszystkich kapilar o średnicy do $50 \text{ \AA}$);

b) $\frac{dv}{dd}$ — objętość kapilar o danej średnicy;

c) $\frac{ds}{dd}$ — wielkość powierzchni zawarta w kapilarach o danej średnicy;

Pierwszą zależność obliczono przez zmianę skali liczbowej na osi odciętych na wykresach izoterm desorpcji z ciśnień na odpowiadające im wg równania (2) średnice kapilar.

Drugą zależność otrzymano przez różniczkowanie pierwszej. Trzecią — z zależności $\frac{ds}{da} = \frac{4}{d} \cdot \frac{dv}{dd}$, którą łatwo jest wyprowadzić.

W obliczeniach uwzględniono wyłącznie kapilary o średnicy od 16 do $100 \text{ \AA}$. Otrzymane wyniki ilustrują wykresy 2, 3, 4.

Wykresy te obliczone zostały na podstawie omawianych izoterm desorpcji, przedstawionych na wyk. 1.

Na wykresie 3 podano także zależność funkcji $\frac{dv}{dd}$ od d dla radzieckiej ziemi „Kisatibi“ wg danych zaczerpniętych z literatury¹⁴).

Podane wykresy przedstawiają wyniki jedynie niewielkiej części wykonanych doświadczeń.

WNIOSKI

Wszystkie zbadane kontakty i ich nośniki posiadają mało charakterystyczne, tzn. pozbawione maksimów, krzywe rozkładu objętości kapilar wg ich średnicy. Kształt krzywych wskazuje jednak na przewagę kapilar o małej średnicy.

Nośnik Lüneburgerheide stosowany w Niemczech do otrzymywania kontaktów Fischer-Tropscha posiada znacznie mniej kapilar niż standardowy krajowy nośnik tychże kontaktów K—49.

Osadzone na powyższych nośnikach kontakty posiadają jednak strukturę kapilarną zbliżoną nie tylko pod względem jakościowym lecz także ilościowym. Jest to dowodem, iż kapilarna struktura kontaktów Fischer-Tropscha jest uzależniona nie tylko od struktury nośnika, lecz wytwarza się także w procesie wytrącania soli kobaltu i toru na krzemionce oraz w procesie redukcji tych soli. Wyniki referowanej pracy, potwierdzają wyciągnięte poprzednio przez autorów wnioski, iż dobre rozwinięcie powierzchni ziem okrzemkowych nie może być kryterium do oceny ich przydatności jako nośników kontaktów do syntezy Fischer-Tropscha¹⁵).

Porównanie struktury kapilarnej polskiej ziemi K—49 z radziecką ziemią „Kisatibi“ wskazuje na daleko idące podobieństwo pod względem jakościowym (patrz wyk. 3). Ziemia radziecka przewyższa polską pod względem objętości mikrokapilar, wielkość jej powierzchni powinna więc znacznie przewyższać wielkość powierzchni ziemi K—49. Istotnie, ziemia K—49 posiada (wg pomiarów własnych) powierzchnię $36 \text{ m}^2/\text{g}$, ziemia radziecka natomiast (wg literatury) ok. $130 \text{ m}^2/\text{g}$ ¹⁶). Różnica w objętości kapilar jest także ok. 4-krotna.

Zgodność otrzymanych wyników z podanymi w literaturze dowodzi prawidłowości opracowanej metodyki.

Otrzymano 13.XII 1952 r.

Literatura

1. Ries H. E., Van Nordstrand R. A., Johnson M. F. L. J. am. chem. Soc. **67**, 1242, (1945)
2. Awgul N. N., Dżigit O. M., Kisielew A. W. i inni: Dokł. Akad. Nauk ZSRR **76**, 857, (1951)
3. Raduszkiewicz L. W., Łukianowicz W. M.: Z. Fiz. Chim. **21**, 1, (1950)
4. Smith A. E., Phys. Rev., **71**, 277, (1947)
5. Anderson R. B., Mc Cartney J. T., Hall W. W. i inni: Ind. Eng. Chem. **39**, 1618 (1947)
6. Spencer R. S.; J. Polimer Sci, **3**, 606, (1948)
7. Dieriaagin G. W., Kryłowa W. J., Fridland R. M.: Z. Fiz. Chim. **24**, 1371 (1950)
8. Drake L. C.: Ind. Eng. Chem. **41**, 780 (1949)
9. Milligan W. O., Rachford H. H. Jr.: J. Phys Colloid Chem. **51**, 333 (1947)
10. Awgul N. N., Dżigit O. M., Kamakin N. M. i inni: Dokł. Akad. Nauk ZSRR **60**, 858 (1938)
11. Emmett P. H., De Witt T. W.: J. am. chem. Soc. **65**, 1253 (1943)

12. Dubinin M., Zujew A.: Dokł. Akad. Nauk ZSRR 69, (1949)
13. Ciborowski St., Płaczek Z., Celler W.: Przemysł Chemiczny 8, 78 (1952)
14. Krasilnikow K. G., Kisielew A. W., Dżigit O. M.: Trudy. Wyd. 3, Gos. Izd. Lit. Stroit. Mat. 152 (1950)

15. Celler W., Płaczek Z.: „Badanie wielkości powierzchni nośników i kontaktów dosyntezy Fischer-Tropscha” sprawozd. GICP (1950)
16. Dżigit O. M., Zcewa M. A., Kisielew A. W. i inni Trudy, Wyd. 3, Gos. Izd. Lit. Stroit. Mat. 44 (1950)

ZE ŚWIATA

Z TEORII PROCESU NITROZOWEGO OTRZYMYWANIA KWASU SIARKOWEGO

K. Malin, D. Ja. Itkina i M. G. Pastuchowa:
Ż. Prikl. Chim. 25, 793, 912, i 1023 (1952)

Proces przerobu dwutlenku siarki metodą nitrozową sprowadza się do procesu absorpcji przy zachodzącej jednocześnie reakcji chemicznej. Obliczenie szybkości przebiegu takiego procesu opiera się na teorii warstewek granicznych. Zbadano stopień wpływu poszczególnych czynników na szybkość tej reakcji. Badania doprowadziły do wniosku, że szybkość przerobu SO_2 metodą nitrozową zależy od stosunku udziału oporów warstewek granicznych cieczy i gazu w ogólnym hamowaniu procesu tworzenia kwasu siarkowego, tj. od hydrodynamicznych warunków procesu.

Ponieważ przyczyną różnorodnych wyników otrzymanych przez różnych badaczy odnośnie wpływu tego czy innego czynnika na szybkość przerobu SO_2 był fakt, że doświadczenia przeprowadzano w różnych warunkach hydrodynamicznych, autorzy stosują dla swoich doświadczeń stale identyczne warunki.

Badania wpływu wzmoczonej intensywności zraszania wykazały, że powoduje ona zmniejszenie się do minimum oporu ciekłej warstewki granicznej. Wzrasta współczynnik absorpcji, jednak do pewnej granicy — do chwili, gdy wzrastający jednocześnie opór warstewki granicznej gazu nie stanie się regulatorem procesu. Wówczas dalsze zwiększanie intensywności zraszania nie wpływa już na absorpcję. Tym większy jest wpływ intensywności zraszania na szybkość procesu, im większa jest rola warstewki granicznej cieczy wśród czynników hamujących proces. Zwiększenie liniowej szybkości gazu wpływa na obniżenie oporu granicznej warstewki gazowej i na wzrost współczynnika absorpcji. Jednak tutaj również granicę stanowi wzrastający opór granicznej warstewki ciekłej, który w pewnym momencie (zależnym od roli warstewki gazu w procesie ogólnym) staje się regulatorem procesu i przeciwdziała dalszemu wzrostowi absorpcji przy zwiększaniu szybkości liniowej gazu.

Wzrost zawartości tlenków azotu w nitrozie sprzyja wzrostowi szybkości reakcji i podwyższa współczynnik absorpcji. Opór granicznej warstewki ciekłej spada i pozytywny wpływ podwyższenia zawartości tlenków azotu w nitrozie będzie trwał dłużej lub krócej (w zależności od stosunkowego udziału oporów granicznych cząsteczek cieczy i gazu, tj. od warunków hydrodynamicznych) aż do chwili, gdy wzrastający opór warstewki granicznej gazowej nie położy temu kresu.

Podwyższona temperatura wpływa dodatnio na proces, gdy absorpcja jest limitowana przez szybkość reakcji chemicznej lub opór granicznej warstewki ciekłej, ujemnie — gdy regulatorem staje się opór granicznej warstewki gazowej.

W ostatnich dziesiętkach lat w wyniku badań teoretycznych i szeregu doświadczeń wydajność procesów wieżowych wzrosła dziesięciokrotnie. Dalsze wzmaganie intensywności powinno iść drogą zmiany reżimu technologicznego na podstawie maksymalnego wyzyskania wszystkich możliwości kinetycznych procesu oraz odpowiedniego przystosowania aparatury.

Doświadczalnie dowiedziono, że zmiana jednego czynnika (np. stopnia zraszania) mającego wpływ na opór tylko jednej warstewki granicznej (np. ciekłej) daje jedynie ograniczone możliwości intensyfikacji, o ile nie usuwamy jednocześnie wpływu drugiej warstewki granicznej (gazowej). To samo można powiedzieć o charakterze wpływu liniowej szybkości gazu. Większe możliwości intensyfikacji zachodzą przy równoległej

zmianie szeregu czynników, które jednocześnie i w odpowiedni sposób obniżają opór obu warstewek granicznych. Standardowe warunki doświadczeń przeprowadzanych przez autorów były: temperatura 90° , początkowe stężenie nitrozy 76,5% H_2SO_4 , stężenie SO_2 w gazie — 9%, szybkość liniowa gazu — 20 cm/sek. Zawartość N_2O_3 w nitrozie (w przeliczeniu na HNO_3) wynosiła od 1,2 do 7%. Seria doświadczeń nad wpływem intensywności zraszania nitrozą (w granicach szybkości zraszania od 20 do 100 cm^3/min , co odpowiada 0,088 do 0,442 $\text{cm}^3/(\text{cm} \cdot \text{sek})$) wykazała, że ze wzrostem stopnia zraszania wzrasta współczynnik przerobu SO_2 do pewnej określonej granicy, przy czym granice wpływu intensywności zraszania rosną ze zwiększeniem zawartości tlenków azotu w nitrozie. Podczas gdy intensywne zraszanie doprowadza do minimum udziału granicznej warstewki ciekłej w ogólnym oporze procesu, podwyższenie zawartości tlenków azotu w nitrozie wpływa dodatnio na wzrost szybkości reakcji chemicznej, tj. na wzrost ilości kwasu siarkowego powstającego w ciągu jednostki czasu. Wzrasta stężenie H_2SO_4 w granicznej warstewce ciekłej, zwiększa się jej lepkość oraz wzrasta opór i udział w ogólnym oporze procesu. Przeprowadzono następnie badania wpływu na proces liniowej szybkości gazu. Zraszanie nitrozą doprowadzono do 80 cm^3/min , reszty warunków nie zmieniano. Wpływ liniowej szybkości gazu badano w odstępach 10—15 cm/sek. Z otrzymanych danych wynika, że intensywność przerobu SO_2 wzrasta do określonej granicy, przy czym granica ta osiągnięta zostaje tym szybciej im wyższa jest zawartość tlenków azotu w nitrozie. Dla nitrozy 1,2% (w przeliczeniu na HNO_3) granicą wpływu szybkości liniowej gazu jest około 40 cm/sek, dla 3—5% — 30 cm/sek, dla 7% — 20 cm/sek. Dalszy wzrost szybkości gazu dla nitroz o zawartości 5—7% HNO_3 wpływa ujemnie na współczynnik szybkości przerobu SO_2 .

Jednocześnie ze wzrostem szybkości gazu wzrasta ilość H_2SO_4 utworzonego w jednostkę czasu powodując (w warunkach ruchu laminarnego, z którym mamy tu do czynienia) wzrost stężenia H_2SO_4 w warstewce granicznej cieczy, co z jednej strony prowadzi do zmniejszenia stopnia hydrolizy kwasu nitrozylosiarkowego (a w związku z tym do zmniejszenia szybkości reakcji), z drugiej — do zwiększenia lepkości granicznej warstewki ciekłej, do wzrostu jej oporu, przez co zmniejsza się udział oporu granicznej warstewki gazowej, a więc i wpływ zmiany szybkości liniowej gazu. W ten sposób oba te czynniki: zwiększenie szybkości hydrolizy skutkiem podwyższenia H_2SO_4 w warstewce ciekłej oraz zmniejszenie udziału granicznej warstewki gazowej w oporze ogólnym powodują, że podwyższanie liniowej szybkości gazu w warunkach laminarnego ruchu cieczy powyżej pewnej granicy (zależnej od stężenia tlenków azotu w nitrozie) zaczyna wywoływać wpływ ujemny na wielkość współczynnika szybkości przerobu SO_2 . Nie obserwujemy tego przy niskim stężeniu (1,2—3% HNO_3) tlenków azotu w nitrozie. Podczas gdy intensywność przeróbki SO_2 wzrasta stale ze wzrostem szybkości gazu, wartość współczynnika szybkości tej przeróbki przechodzi przez maksimum.

Krzywa zależności współczynnika przerobu SO_2 od zawartości tlenków azotu w nitrozie do 3% HNO_3 posiada kształt linii prostej. Powyżej 5% HNO_3 prosta przechodzi w krzywą wznoszącą się stromo ku górze. Wytlumaczeniem znacznego wpływu zawartości tlenków azotu w nitrozie na współczynnik przerobu SO_2 jest:

1. zwiększenie szybkości reakcji między SO_2 i N_2O_3 oraz
2. zwiększenie stopnia hydrolizy kwasu nitrozylosiarko-

wego. Stopień wpływu ilości tlenków azotu w nitrozie na współczynnik szybkości procesu jest funkcją zraszania, lecz tylko do określonej granicy (w warunkach doświadczania granicę tę stanowi $60 \text{ cm}^3/\text{min}$).

Maksymalną możliwą intensyfikację procesu wieżowego można więc osiągnąć przy takim ukształtowaniu procesu, aby opór warstewki granicznej gazowej i opór granicznej warstewki ciekłej zostały kompletnie wyeliminowane. Osiąga się w ten sposób możliwość maksymalnego wyzyskania wszystkich czynników wpływających korzystnie na podwyższenie szybkości reakcji (jak zawartość tlenków azotu w nitrozie, temperatura).

W dalszych pracach chodziło o zbadanie wpływu temperatury, stężenia SO_2 i obecności tlenu na przerób SO_2 oraz zachodzący równolegle proces wydzielania tlenków azotu do fazy gazowej.

Doświadczenia prowadzono w temperaturze powyżej 160°C w termostacie powietrznym ogrzewanym przy pomocy prądu elektrycznego. Przeprowadzono pięć serii doświadczeń przy różnym stężeniu SO_2 w gazie i odpowiednich stężeniach tlenu w warunkach maksymalnego zraszania przy 70% tlenków azotu w nitrozie (licząc na HNO_3). Jakkolwiek podwyższenie temperatury zmniejsza opór granicznej warstewki cieczy, przez zastosowanie maksymalnego zraszania można sprowadzić ten opór do minimum tak, aby mieć możliwość badania wpływu podwyższania temperatury na proces wówczas, gdy jest on regulowany zasadniczo tylko przez opór gazowej warstewki granicznej. Z poprzednich badań wynikało, że w temperaturze 90°C , przy 70% tlenków azotu i szybkości gazu $10 \text{ cm}/\text{sek}$ zwiększanie stopnia zraszania powyżej $80 \text{ cm}^3/\text{min}$ nie wywiera dalszego wpływu na szybkość przerobu SO_2 . W dalszym ciągu doświadczeń utrzymywano te same warunki, jednak podnoszono temperaturę do $120\text{--}130^\circ\text{C}$.

Doświadczenia wykazały, że podwyższanie temperatury wpływa na zwiększenie intensywności procesu tworzenia się kwasu siarkowego, przy czym wpływ ten jest znaczniejszy przy większej procentowej zawartości SO_2 w gazie. Wpływ ten zaznacza się gwałtownie przy przejściu od 100° do 105°C , w dalszym ciągu wpływ podnoszenia temperatury na przebieg procesu jest nieznaczny. W stworzonych w doświadczeniu warunkach (wyeliminowanie wpływu granicznej warstewki ciekłej) podwyższenie temperatury pociąga za sobą wzrost stopnia hydrolizy i przyspieszenie reakcji, a z drugiej strony — wzrost oporu granicznej warstewki gazowej. Ten opór oczywiście obniża efekt dodatniego wpływu temperatury na szybkość reakcji. Odczuwa się to w tym mniejszym stopniu, im wyższe jest stężenie SO_2 w gazie. Z drugiej strony podwyższenie temperatury wpływa bardzo silnie na wzrost stężenia tlenków azotu w gazach odlotowych i to w tym większym stopniu, im wyższa jest temperatura. Powyżej $100\text{--}105^\circ\text{C}$, gdy szybkość przerobu SO_2 wzrasta już bardzo nieznacznie z dalszym podnoszeniem temperatury, wydzielanie tlenków azotu nadal szybko rośnie. Między stężeniem SO_2 w gazie a szybkością jego przerobu istnieje proporcjonalność we wszystkich temperaturach. W jednakowej temperaturze stężenie tlenków azotu w gazach odlotowych wzrasta ze stężeniem SO_2 w gazie początkowym. Po przeliczeniu jednak ilości wydzielonych tlenków azotu na 1 objętość przerobionego SO_2 okazuje się, że ilość ta nie tylko nie zwiększyła się, ale nawet spadła przy zwiększeniu stężenia SO_2 w gazie początkowym.

Z tych ostatnich doświadczeń wyciągnięto wnioski, że podwyższanie temperatury w wieży produkcyjnej powyżej 100°C nie jest celowe, gdyż powyżej tej temperatury szybkość procesu tworzenia się kwasu siarkowego wzrasta nieznacznie, gwałtownie natomiast rośnie wydzielanie tlenków azotu. Stosowanie gazu o wysokiej zawartości dwutlenku siarki jest ze wszech miar korzystne dla procesu.

Przy dobrym zraszaniu i wysokiej zawartości tlenków azotu w nitrozie wpływ tlenu nie posiada istotnego znaczenia dla szybkości tworzenia się kwasu siarkowego. W temperaturach nie niższych od 90°C zmniejszenie ilości tlenu lub nawet kompletny jego brak nie wpływa ujemnie na pracę strefy absorpcyjnej wieży produkcyjnej.

OTRZYMYWANIE BENZENU Z GAZU ŚWIETLNEGO PRZY POMOCY WĘGLA AKTYWNEGO

F. Rosendahl, Oester. Chem. Zeit., 53, 237, 258 (1953)

Przy otrzymywaniu benzenu z gazu świetlnego stosuje się metodę przemycania olejem płuczkowym zwykle w dużych gazowniach, gdzie produkcja dzienna benzenu wynosi do 10 ton. W mniejszych obiektach, w których otrzymujemy niewielkie ilości benzenu, stosujemy w tym wypadku węgiel aktywny. Urządzenie do otrzymywania benzenu może tu być umieszczone za urządzeniem do oczyszczania gazu. Trudności, na jakie napotymano przy stosowaniu tej metody, były związane ze zmniejszeniem zdolności adsorpcyjnej węgla aktywnego już po krótkim jego użyciu. Gdy np. przy pomocy 1 kg węgla aktywnego można było otrzymać z gazu ziemnego 1000 do 2000 kg gazoliny, w gazowni ta sama ilość węgla aktywnego pozwalała otrzymać zaledwie 20 kg benzenu.

Badania wykazały, że drobne kapilary węgla aktywnego zapchane zostają głównie przez smoliste substancje powstałe na skutek polimeryzacji nienasyconych węglowodorów zawartych w gazie świetlnym. Ilość tych substancji sięgała 1/3 wagi węgla aktywnego i nie dały się one usunąć przy pomocy pary wodnej. Ustalono więc, że trwałość węgla aktywnego zależy od jakości gazu świetlnego, czyli od przeróbki węgla i innych warunków procesu koksowniczego. Z drugiej strony ma tu również znaczenie jakość węgla aktywnego. Tzw. „Benzorbon” np. jest węglem aktywnym, w którym w mniejszym stopniu powstają substancje smoliste. Pod względem gospodarczym zdołano w zupełności uzasadnić otrzymywanie benzenu przy pomocy węgla aktywnego.

W Anglii, Francji i Niemczech powstały liczne zakłady przemysłowe tego rodzaju, największy znajduje się przy gazowni koło Londynu, gdzie produkcja dzienna benzenu sięga 80 ton.

Przy stosowaniu węgla aktywnego w procesie otrzymywania benzenu mają zasadnicze znaczenie fizyczne zjawiska absorpcji, adsorpcji, kondensacji kapilarnej i desorpcji.

Dla celów desorpcji zwykle ogrzewanie okazało się niezadowalające pod względem technicznym i ekonomicznym. Substancje adsorbujące są zлыми przewodnikami ciepła i wykazują tak duże obniżenie ciśnienia pary, że np. przy b. lotnej substancji jak eter należało stosować przy ogrzewaniu temperaturę do 300°C . Pociągało to za sobą często zupełne zniszczenie środka adsorbującego i konieczność jego regeneracji przez wyżarzenie. Sprawę rozstrzygnęło zastosowanie w tym wypadku pary wodnej, która przy 100°C usuwa z węgla aktywnego nie tylko wszystkie gazy ale również pary.

Węgiel aktywny nie jest czystym węglem i zawiera po za węglem jeszcze pewną ilość wodoru i tlenu, co wskazuje na obecność w nim wysokocząsteczkowych połączeń, które nie zostały rozłożone w procesie aktywowania. Praktycznie jednak ich obecność w węglu aktywnym nie ma znaczenia.

Rozróżniamy dwa rodzaje węgla aktywnych: chemiczne i aktywowane przy pomocy gazu, przy czym ważniejsze dla otrzymywania benzenu są węgle chemiczne, z których najważniejsze są węgle chlorocynekowe. Surowiec po jego oczyszczeniu (torf, węgiel itd.) impregnuje względnie zaciera się stężonym wodnym roztworem chlorku cynku. Zaciera po uformowaniu w prasie suszony zostaje w stopniowo podwyższonej temperaturze. W zależności od celu, do jakiego węgiel ma służyć, stosowana jest temperatura w granicach od $400\text{--}800^\circ\text{C}$. Chlorek cynku odciąga wodór i tlen substancji organicznych (celulozy) w postaci wody. Węgiel zostaje wylugowany a odzyskany chlorek cynku zastosowany do zacierania nowego surowca. Wylugowana masa węglowa zostaje przemyta, zmielona i wysuszona. W taki sposób otrzymywany zostaje również wyżej wspomniany węgiel „Benzorbon”.

Zaznaczyć należy, że zamiast chlorku cynku można również stosować kwas fosforowy lub mieszaninę kwasu fosforowego i stężonego kwasu siarkowego. Aktywowane węgle gazowe otrzymuje się przez działanie pary wodnej na skoksowany surowiec w retortach pionowych w temperaturze $800\text{--}1000^\circ\text{C}$, przy czym węgiel przecho-

dzi przez piec w sposób ciągły. Powstający gaz wodny służy do ogrzewania urządzenia. Ostatnio otrzymuje się oba rodzaje węgla aktywnych w piecach obrotowych. Wydajność waha się od 1—20% licząc na wysuszony surowiec.

Przy otrzymywaniu surowego benzenu przy pomocy węgla aktywnego stosowany jest aparat, w którym zachodzi adsorpcja benzenu i następnie również jego desorpcja. Adsorber zaopatrzony jest w podstawę przepuszczającą gaz (kamienie filtrujące lub siatka druciana), na której umieszczony jest węgiel aktywny. Aparat posiada poza tym rurki odpływowe i dopływowe dla gazu, pary wodnej, potrzebnych gazów suszących i chłodzących. Moment nasycenia węgla aktywnego benzenem poznaje się przy pomocy specjalnego gazowego palnika i wtedy adsorber przepłukuje się parą wodną w kierunku przeciwnym do początkowego kierunku przepuszczanego gazu. Zaadsorbowany wraz z parą wodną benzen zostaje oddzielony od wody. Wody ściekowe z takiej instalacji zawierają amoniak, kwas pruski i resztki NO. Przed spuszczeniem do kanału korzystnie jest zubożnić takie ścieki ściekami z fabryki amoniaku zawierającymi wapno. Po parokrotnym przepuszczeniu pary wodnej przez węgiel aktywny należy go wymienić, przy czym

całkowitej jego wymiany można uniknąć przez zastosowanie specjalnego urządzenia.

Przy pomocy 1 kg węgla aktywnego otrzymujemy 100 kg benzenu zużywając na otrzymanie tony benzenu 4,62 kg pary wodnej, 29,6 kW/h energii elektrycznej, i 49,9 m³ wody. Liczby te nie odbiegają zbyt od liczb przy otrzymywaniu benzenu metodą płuczkową. Chłonność węgla aktywnego jest większa od chłonności oleju płuczkowego, przy czym w wypadku stosowania węgla aktywnego zostają z gazu świetlnego wraz z benzenem również usunięte szkodliwe zanieczyszczenia gazu świetlnego, jak np. substancje smoliste. Otrzymywany tą metodą benzen jest wolny od zanieczyszczeń i można z niego otrzymać benzen do silników. Aparatura do otrzymywania benzenu przy pomocy węgla aktywnego jest mało skomplikowana. Przez zastosowanie „Benzor-bonu”, o którym wyżej była mowa, można przy tym uzyskać jeszcze pewną część benzenu, która pozostaje podczas zachodzącego procesu desorpcji w wodzie, a to z powodu większej adsorpcji przez węgiel aktywny benzenu niż wody. Jeśli dodamy, że stosunkowo niewielkie koszty otrzymywania benzenu tą metodą można jeszcze obniżyć przez automatyzację całego urządzenia, należy uznać, że metoda ta jest korzystna.

KRONIKA KRAJOWA

OBRADY KRAJOWEJ NARADY REMONTOWEJ

W dniach 28 i 29 listopada ub. r. odbyły się w Warszawie w Domu Technika obrady Krajowej Narady Remontowej, zwołane przez NOT, Departament Techniki PKPG, w porozumieniu z Centralną Radą Związków Zawodowych. W obradach wzięło udział około 800 inżynierów, techników i racjonalizatorów remontowców, reprezentujących zakłady pracy i instytuty naukowe.

Zgodnie z wytycznymi VII Plenum KC PZPR obrady toczyły się po linii usprawnienia gospodarki remontowo-konserwacyjnej maszyn i urządzeń produkcyjnych i obejmowały takie zagadnienia, jak: przyjęcie systemu planowania przy remontach zapobiegawczych, socjalistyczna opieka nad maszynami i urządzeniami i odpowiedzialność osobista obsługi za stan tych urządzeń, organizacja obsługi konserwatorsko-remontowej, podniesienie autorytetu Służby Głównego Mechanika, sprawa wykonawstwa samych remontów, sprawa zaopatrzenia w części zamienne i materiały, oddawanie do ruchu nowych obiektów inwestowanych.

W pierwszym dniu obrad obszerny referat na temat gospodarki remontowej wygłosił wiceminister Górnictwa inż. Mieczysław Lesz. Min. Lesz podkreślił w pierwszym rzędzie fakt, że dotychczas nie zwracano u nas należytej uwagi na zagadnienie remontów, co powodowało nadmierne zużycie środków produkcji i poważną utratę mocy produkcyjnej. Celem podniesienia na wyższy poziom remontów należy przede wszystkim ustalić w każdej branży 4 zasadnicze czynności remontowe, jak: zwykła konserwacja, przegląd, remont bieżący i wreszcie remont kapitalny.

Należy również w oparciu o doświadczenie radzieckie ustalić długość cyklu remontowego i kolejność różnego typu remontów. Należy w pierwszym rzędzie przestrzegać zasady, że jedynym słusznym systemem jest system remontów planowo-zapobiegawczych. Zasadniczym zagadnieniem gospodarki remontowej jest zaopatrzenie w części zamienne. Dla usprawnienia tego zagadnienia należy racjonalnie planować produkcję części zamiennych oraz ustalić czas służby każdej części i organizować remonty szybkościowe. Ogromne znaczenie ma tu współzawodnictwo o skracanie czasu remontu, które dotychczas nie rozwinięto się u nas należycie. Pamiętać należy, że czynnikiem mobilizującym nasze rezerwy produkcyjne jest również przedłużenie okresów międzyremontowych. O rezerwach w tej dziedzinie mówi porównanie przeciętnego międzyremontowego okresu poszczególnych maszyn i urządzeń w ZSRR i w Polsce. Koparka o po-

jemności łyżki 0,5 m³ pracuje w Związku Radzieckim 720 godzin, u nas zaś 450 godzin, spycharka w Związku Radzieckim pracuje 1920 godzin, u nas — 500 godzin.

Na zakończenie referatu podkreślił min. Lesz, że skrócenie czasu remontów i przedłużenie okresów międzyremontowych pozwoli na wykorzystanie ogromnych rezerw tkwiących w naszej gospodarce i również na szybsze i oszczędniejsze wykonanie Planu 6-letniego.

Przedstawiciele poszczególnych resortów gospodarczych dokonali następnie dekoracji wysokimi odznaczeniami państwowymi 49 remontowców, inżynierów, techników i racjonalizatorów, przy czym w przemyśle chemicznym odznaczonych zostało 12 osób. Złote Krzyże Zasługi otrzymali ob. Kowal Edward z Centralnego Zarządu Przemysłu Papierniczego i ob. Lipiński Antoni z Centralnego Zarządu Przemysłu Włókien Sztucznych.

Popołudniowe narady toczyły się w 14 komisjach odpowiedzialnych poszczególnym resortom gospodarczym. Sekcji Chemicznej przewodniczył dyrektor Departamentu Służby Głównego Mechanika MPChem — inż. Czesław Dacko. W obradach tej sekcji wzięli udział przedstawiciele KC PZPR, MPChem, Zw. Zaw. Prac. Przem. Chem., Stow. Inż. i Techn. Przem. Chem. i wszystkie Centralne Zarządy przemysłów chemicznych podległych MPChem. Po odczytaniu referatu Komisji Branżowej Przemysłu Chemicznego przez kol. Głębeckiego rozpoczęto dyskusję nad następującymi wnioskami branżowymi:

1. Powołać komisję do opracowania zasad i form organizacji typowych warsztatów remontowych przy zakładowych przy udziale GIP i przedstawicieli zainteresowanych resortów.

2. Zwiększyć przydział absolwentów szkół średnich i wyższych technicznych dla przemysłu chemicznego, głównie mechaników, elektryków i inżynierów i techników budowlanych.

3. Zorganizować kurs szkolenia referentów gospodarki smarowniczej i spowodować wydanie popularnych broszur na ten temat.

4. Zobowiązać instytuty naukowe do większej współpracy przy opracowaniu tematyki z dziedziny stosowania materiałów zastępczych w miejsce deficytowych oraz środków zabezpieczających dla aparatury chemicznej i środowisk korozji. Wszystkie wnioski Krajowej Narady Remontowej zostały przez Komisję Branżową przyjęte z małymi uzupełnieniami. Na uwagę zasługuje poruszenie w czasie dyskusji sprawy małej znajomości

chemii wśród inżynierów zatrudnionych w Służbie Głównego Mechanika. Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego chce rozwiązać te trudności drogą zorganizowania specjalnych kursów szkoleniowych.

Uczestnicy Krajowej Narady Remontowej wystąpi do Prezesa Rady Ministrów Bolesława Bieruta list, w którym zobowiązali się:

1. Walczyć wytrwale o przedłużenie życia maszyn i urządzeń.
2. Wprowadzić i pogłębiać oparty na przodującej radzieckiej technice system planowo-zapobiegawczych remontów i według tego systemu obsługiwać, konserwować i remontować maszyny i urządzenia.
3. Wyzwalać ukryte rezerwy produkcyjne przez skracanie przestojów remontowych i przedłużanie okresów międzyremontowych.
4. Podwyższać jakość wykonywanych remontów i mechanizować pracochłonne roboty remontowe.
5. Nie dopuszczać do powstawania awarii i zwalczać nawet drobne uszkodzenia maszyn i urządzeń.
6. Rozpowszechniać i pogłębiać socjalistyczną opiekę nad maszynami i urządzeniami wśród załóg fabrycznych.
7. Modernizować stare maszyny i urządzenia przy przeprowadzeniu remontów w celu podniesienia ich wydajności i sprawności.
8. Oszczędzać materiały i narzędzia remontowe oraz stosować do remontów zamiast materiałów deficytowych — materiały zastępcze.
9. Podnosić własne kwalifikacje drogą szkolenia i samokształcenia korzystając z literatury radzieckiej i krajowej, szkolić i przygotowywać nowe młode kadry dla gospodarki remontowej.

BEZPIECZEŃSTWO I HIGIENA PRACY

Dnia 13 grudnia r.ub. odbyła się w Bydgoszczy w lokalu CRZZ narada BHP z następującym porządkiem obrad:

1. Zagajenie — przewodniczący Oddziału SITPChem.
2. Referat ideologiczny — kol. mgr Kleszkowski, dyr. Zakładów Fotochemicznych.
3. Referat pt. „Metody oznaczania stężenia niektórych substancji szkodliwych w powietrzu” — inż. Filipkowski, przedstawiciel CIOP.
4. Referat „Wentylatory i technika wietrzenia” — dr Wolf z CIOP.
5. Dyskusja.
6. Wnioski i rezolucje.

Najważniejszym ze zgłoszonych osiągnięć było opracowane przez Kol. Lipskiego i Falkowskiego szkello do pyłomierza z naniesioną na nim siatką sposobem fotograficznym. Usuwa to konieczność posiadania przez zakłady pracy kosztownych przyrządów specjalnych. Badania ilości, jakości i kształtów pyłów zawartych w powietrzu sprowadza się do posiadania zwykłego pyłomierza.

Instytut Medycyny Pracy (Łódź — ul. Wodna 40) wyszkolił lekarzy i chemików pracujących w stacjach epidemiologicznych w każdym mieście przy analizie najczęściej spotykanych gazów.

Należy nawiązać z nimi współpracę w zakresie badania szkodliwości gazów i pyłów oraz skierować ich zainteresowania na te gazy, które spotyka się w zakładach pracy przemysłu chemicznego danego okręgu.

Koła SITPChem winny zająć się techniczną stroną rozwiązania problemu BHP oraz uświadomieniem załogi. Jest to wspólne zadanie dla Kół i Związków Zawodowych. Należy w Kółach SITPChem oprócz BHP powiązać z pracą KTiR oraz zmobilizować aktyw techniczny wokół tych zagadnień.

Odnośnie planu pracy Koła SITPChem podjęły zobowiązania idące w trzech kierunkach:

- 1) przeprowadzić systematyczne badania stężenia szkodliwych gazów i pyłów, każde Koło w swoim zakładzie pracy,

- 2) przeanalizować reżimy technologiczne w celu użycia ewentualnych możliwości usunięcia szkodliwości gazów i pyłów lub uniknięcia ich wydzielania,

- 3) ulepszyć istniejące wentylatory, ewentualnie dopomóc w zainstalowaniu nowych i polepszyć klimatyzację czy to na poszczególnych oddziałach, czy też w całym zakładzie.

Realizując ten plan Koła SITPChem mają organizować co miesiąc odprawy, na których poszczególni członkowie lub grupy członków będą składać sprawozdania z wykonania zobowiązań. Krótkie protokoły z tych odpraw za pośrednictwem oddziałów przesyłane będą do Zarządu Głównego, który po zaewidencjonowaniu rozsyła je do odpowiednich centralnych zarządów i do Resortu. Co kwartał organizowane będą odprawy sprawozdawcze na tym zakładzie pracy, który najsystematyczniej i najlepiej wykonał zobowiązania.

Po realizacji jednego wycinka pracy należy przejść do następnego zagadnienia BHP i przez systematyczną pracę w ciągu 2 lat usunąć maksimum braków w dziedzinie BHP.

UWAGI W SPRAWIE WPROWADZANIA METODY INŻ. KOWALOWA DO PRODUKCJI KWASU SIARKOWEGO I SODY.

Zdawałoby się, że metoda inż. Kowalowa nie może być stosowana w tych przemysłach, gdzie proces zachodzący jest regulowany przez ścisły reżim technologiczny, na którego przebieg człowiek nie ma wpływu. Tak jednak nie jest. Zarówno w przemyśle kwasu siarkowego, jak i przy produkcji sody metodę tę można stosować z powodzeniem.

W produkcji kwasu siarkowego należy bezwzględnie utrzymywać reżim technologiczny w normatywach ustalonych; ponieważ jednak każda norma przewiduje odchylenia w określonych granicach, można zawsze uregulować ją w ten sposób, aby otrzymać najlepsze wyniki.

Opracowane dla fabryk instrukcje dają ogólne wskazówki dotyczące prowadzenia procesu technologicznego, lecz nie zawierają konkretnych danych i wskazań postępowania w razie nieprzewidzianych wypadków (awarii itp.).

Instrukcje nie zawsze uwzględniają ulepszenia i usprawnienia racjonalizatorskie przeprowadzone na różnych odcinkach pracy, jak np. w piecach przy znormalizowanym i systematycznym ładowaniu surowca do pieca, umiejętnym dodawaniu powietrza, przy profilaktycznym zapobieganiu spiekaniu się wsadu, ograniczaniu postojów na remonty lub wymiany części aparatury.

Celem uregulowania procesu technologicznego piecowni, praca każdego pracownika obsługującego piec winna być kontrolowana przez laboratorium zakładowe, inżynierów zmianowych i przodowników pracy. Taki zespół kontrolujący znajdzie przyczynę szeregu niedociągnięć, jak np. słabe stężenie gazu, częste remonty itp. i ustawi również optymalne warunki procesu technologicznego piecowni jako obowiązujące dla wszystkich zmian.

Dobra organizacja miejsca pracy (przygotowanie narzędzi, części zapasowych itd.) decyduje również o należytej obsłudze pieców. Piecowy musi dokładnie regulować proces spalania, a w związku z tym również ładowanie surowca do pieca. Jest to konieczne dla równomiernego przebiegu spalania i odpowiedniego stężenia gazu. Piecowy winien również systematycznie kontrolować półki pieca, by zapobiec zbrylaniu się materiału i normalizować urządzenia przez stosowanie zabiegów profilaktycznych.

Instrukcje opracowane na podstawie najlepszych wskaźników dla oddzielnych operacji mogą stać się podstawą szkolenia przodowników pracy przy wprowadzeniu metody inż. Kowalowa. Takie przeszkolenie daje pozytywne rezultaty w wydajności pieców i zmniejsza straty siarki, tj. procentową zawartość siarki w wypal-kach. Pomiary należy przeprowadzać w ciągu całej

danej zmiany, gdyż dokonywanie ich jedynie na końcu zmiany może się stać powodem zmniejszenia wydajności procesu.

Metoda Kowalowa przy prawidłowym stosowaniu przyczynia się do podniesienia wydajności pieców i obniżenie kosztów własnych na 1 t kwasu siarkowego. Obsługujący aparaturę może osiągnąć zwiększoną wydajność kwasu siarkowego przez zastosowanie w aparaturze odpowiedniego ciśnienia. Przy produkcji sody również podstawą intensyfikacji jest bezwzględne przestrzeganie reżimu technologicznego i tu również decydującą jest rola pracownika obsługującego aparaturę.

Przy wprowadzeniu metody inż. Kowalowa pierwszym etapem byłoby tutaj zbadanie pracy przodowników w kopalni soli, ponieważ oni mają wpływ na ciągłość dostawy surowca. Najważniejsze znaczenie na tym odcinku ma racjonalne uzgodnienie szeregu operacji koniecznych przy ładowaniu surowca. Oprócz ilości wydobywanego surowca należy uwzględnić zużycie energii na tonę i ilość mialu w wydobytym materiale.

Należy wykorzystać doświadczenia osiągnięte już w przemysłach pokrewnych przy wydobywaniu takich surowców jak: ruda żelazna, fosfority, wapienie itd.

Drugim etapem powinno być skontrolowanie obsługi pieców wapiennych. Obsługa ich musi być regularna i systematyczna, to znaczy: należy utrzymywać jednolitą temperaturę i jednakową wysokość płomienia w piecu, przygotować surowiec o odpowiedniej zawartości wilgoci, utrzymać stałe stężenie gazów odlotowych. Tak zorganizowana obsługa pieców nie niszczy aparatury.

Należy regulację pieców wapiennych przeprowadzać się przez dozowanie paliwa a nie przez dodawanie surowca. Umożliwia to utrzymanie stałej temperatury w części reakcyjnej pieca. Kluczowym zagadnieniem jest

skoordynowanie oddzielnych działów produkcji przy zwróceniu szczególnej uwagi na wykorzystanie danych analitycznych.

Trzecim etapem badań powinien być dział destylacji. Na tym odcinku najważniejszą jest sprawa zapewnienia danej zmiany dostatecznej regeneracji amoniaku przy minimalnym jednocześnie nadmiarze wapna. Jest to wskaźnik bardzo znamieny dla ekonomicznego przebiegu procesu sodowego.

Dla sprowadzenia do minimum strat amoniaku w procesie sodowym, należy brać taki nadmiar wapna, który pozwoli uniknąć otrzymywania znacznych odpadkowych ilości amoniaku.

Czwarty etap badań winien koncentrować się wokół pracy filtrów próżniowych. Opierając się na danych analitycznych należy zwrócić szczególną uwagę na przemylanie dwuwęglanu sodowego. Celem odpowiedniego ustawienia pracy filtrów należy zbadać dwuwęglan sodu na zawartość chloru uzależniając od tego ilość wody potrzebnej do przemylania. Po powtórным sprawdzeniu czy dana ilość wody jest odpowiednia, proces na filtrach próżniowych może być znormalizowany. Należy przy tym wielokrotnie w czasie zmiany przeprowadzać próby na obecność chloru i korygować w zależności od wyniku ilość wody niezbędnej do przemylania. Najlepsze rezultaty osiągnąć można przy prawidłowym prowadzeniu przemylania, równomiernym rozprowadzaniu wody na powierzchni bębna i przy dobrym stanie płótna filtracyjnego.

Poziom cieczy w korytach filtrów oraz temperatura wody do przemylania mają również wpływ na przebieg procesu. Należy również sprawdzać sumarycznie obciążenie filtrów próżniowych i przy maksymalnym obciążeniu wyłączyć zbędne filtry.

KRONIKA ZAGRANICZNA

W dyrektywach XIX Zjazdu Komunistycznej Partii Związku Radzieckiego przewidywane było znaczne podwyższenie wydobywania i zużycia torfu. Wielki udział w rozwiązaniu tego zagadnienia przypada instytucjom naukowym Białoruskiej SRR. W Akademii Nauk Białoruskiej SRR odbyła się w końcu ub. r. narada mająca na celu określenie dróg, którymi mają iść dalsze badania w kierunku wykrywania nowych miejsc występowania torfu, jego przeróbki i wydajnego wykorzystania produktów torfowych. Do współpracy pociągnięto pracowników instytutów leśnictwa, Instytutu Kopalni AN ZSRR oraz przedstawicieli Akademii Nauk republik Ukraińskiej, Łotewskiej i Estońskiej, a także Moskiewskiego Instytutu Torfowego i szeregu innych placówek badawczych.

* * *

Jak donosi „Prawda“, w listopadzie 1952 uruchomiono w ZSRR przy Akademii Medycznej nowy ośrodek badawczy — Instytut Farmakologii, Chemoterapii Eksperymentalnej i Profilaktyki Chemicznej. Plan prac Instytutu obejmuje poszukiwanie i syntezę nowych środków biologicznych i chemicznych dla celów profilaktycznych i leczniczych.

* * *

Ponad 50% wydobywanej w ZSRR ropy naftowej przypada na wschodnią część kraju, z czego 40% — na „Drugie Baku“, reszta na inne dzielnice wschodnie. To nadzwyczajne zwiększenie produkcji tego obszaru osiągnięto przez znaczne podwyższenie wydajności wierceń dzięki zastosowaniu do tego celu tzw. turbin wiertniczych. Ta nowoczesna metoda pozwoliła na zwiększenie miesięcznej wydajności pracy jednej maszyny o 500 — 600 m. Turbiny wiertnicze pozwalają na osiągnięcie głębokości do 5 000 m. Zużycie ropy naftowej w ZSRR w obliczeniu na 1 mieszkańca wynosi obecnie 225 kg, a w r. 1955 dojdzie do 320 kg. Zgodnie z planowaniem bieżącej pięcioletniej sieci rurociągów dla ropy naftowej ma w r. 1955 przewyższyć pięciokrotnie stan z r. 1950. Już w chwili obecnej 15% całego transportu ropy w ZSRR przeprowadza się przy pomocy rurociągów.

* * *

W trakcie poszukiwań ropy naftowej natrafiono na Węgrzech w pobliżu granicy rumuńskiej na gorące źródła. Woda tych źródeł posiada temperaturę 96°C i bije powyżej 30 m, z wydajnością 360 l/min. Pierwsza analiza wykazała, że zawiera ona 29 g/l soli mineralnych (przeważnie chloru sodu) oraz jod i kwas metaborowy. Przewiduje się, że źródło będzie posiadać własności antyreumatyczne. Obserwacje stałości wypływu źródła oraz składu wody są w toku.

* * *

W grudniu r. ub. otwarto w parku kultury im. Stalina w Bukareszcie wystawę żywo ilustrującą zdobycze narodu rumuńskiego przy budowie socjalizmu. W porównaniu z r. 1948 rumuńska produkcja przemysłowa potroiła się. Handel wewnętrzny wzrósł dziesięciokrotnie w ciągu ostatnich 5 lat. Wystawa była odbiciem wydatnej pomocy, jakiej udzieli Rumunii Związek Radziecki. W porównaniu z latami 1934 — 38 import rumuński podwoił się zmieniając jednocześnie charakter. Rumunia importuje obecnie surowce, kompletne urządzenia przemysłowe, instalacje techniczne. Cały szereg artykułów, które dawniej importowała, eksportuje obecnie sama. Na wystawie można było przekonać się o tym oglądając krajowe maszyny i urządzenia dla przemysłu naftowego, obrabiarki, traktory, maszyny włókiennicze, maszyny dla przemysłu włókienniczego, dla przemysłu spożywczego itp.

* * *

Badając metody zapobiegania powstawaniu nierozpuszczalnych fosforanów przy zobojętnianiu roztworów po rozkładzie fosforatów przy pomocy kwasów, L. E. Andres uczynił niespodziewane spostrzeżenie. Przekonał się on, że dodatek pewnych związków metali dwu i trójwartościowych (jak żelazo, nikiel, mangan lub glin) pozwala na związanie dwukrotnie większej ilości amoniaku na jednostkę P_2O_5 niż to było możliwe bez tego dodatku. Można to było zrobić bez zwiększenia konsumpcji kwasu siarkowego i bez obawy wywołania cofania się produktu. Około 3 kg tych związków metali wystarcza dla stabilizacji 1 t superfosfatu mieszanego (typu 10%N, 10% P_2O_5 i 10% K_2O). Jako kontynuację tej pracy L. E. Andres otrzymał nowoży kompleksowe bez stosowania kwasu

siarkowego. Do rozkładu fosforytów stosowano kwas azotowy. Następnie dodawano niewielkie ilości wspomnianych związków metali. Amoniak dodawano w ilości równoważnej ilości użytego kwasu azotowego, a na otrzymaną pastę o pH=9 działano dwutlenkiem węgla, który z racji wysokiego pH był łatwo absorbowany. Otrzymany nawóz zawierał azotan amonowy, ortofosforan dwuwapniowy oraz węglan wapniowy. Jeśli chodzi o otrzymanie nawozu o wszystkich trzech składnikach odżywczych, można dodawać do pasty chlorek potasowy lub inną sól potasową.

* * *

W Meudon (Francja) rozpoczęto próby syntezy termicznej dwutlenku azotu z powietrza lub różnych mieszanin tlenu i azotu przy zastosowaniu energii słonecznej. Zasadniczą częścią składową aparatury jest przezroczysta rura kwarcowa, w której przepływające gazy są ogrzewane do pożądanej temperatury przy pomocy promieni słonecznych w obecności tlenu toru jako katalizatora. Początkowo wydajności tlenu azotu były bardzo małe. Wobec tego powtórzone doświadczenia w Pirenejach Wschodnich (Montlouis) z pewną zmianą warunków. Otrzymano tam lepsze rezultaty. Oczywiście aparatura była niewielka i tylko nieznaczne ilości energii słonecznej wprowadzano w działanie, a procent jej wykorzystania nie przekroczył 15%. Jednak autorzy metody są zdania, że wielkie instalacje nie będą pracowały z o wiele lepszą wydajnością. Na 1 kWh energii słonecznej przypada wydajność kwasu azotowego 25 kg, tj. połowa tej wydajności, jaką otrzymuje się w przemyśle w łuku elektrycznym przy produkcji kwasu azotowego z powietrza. Pomimo jednak tej małej wydajności, dalsze badania w tym kierunku budzą zainteresowanie. Ze względu na nieograniczone w pewnych określonych warunkach źródło energii słonecznej uważa się ten proces jednak za ekonomiczniejszy od produkcji w łuku elektrycznym.

* * *

Rozpoczęto produkcję miki w arkuszach z przemysłowych odpadków miki stosując normalne urządzenia dla produkcji papieru z miazgi drzewnej. Odpadki miki są odwadniane przez ogrzewanie i wprost z pieca przechodzą do nasyconych roztworów sodu lub kwaśnego węglanu sodu. Następnie masa pozostawiana jest do ostygnięcia. W tym stadium poszczególne warstwy miki zaledwie przylegają do siebie. Następuje wypłukiwanie pozostałości zasadowych i wprowadzenie masy do roztworu HCl lub H_2SO_4 , co powoduje pęcznienie warstw do stokrotnej objętości, w porównaniu z objętością pierwotną. W tym okresie spoistość substancji miki ulega takiemu rozluźnieniu, że pod wpływem mycia i mieszania zostaje ona przeprowadzona w miazgę. Miazgę tę można przerabiać na arkusze na normalnych maszynach papierniczych. Arkusze te posiadają gęstość ca dwukrotnie mniejszą od gęstości miki naturalnej ze względu na zawartość powietrza między warstwami. Wytrzymałość na rozciąganie zależy od pochodzenia miki i sposobu przeprowadzenia procesu. Przed użyciem arkusze miki powlekane są spoiwami przez spryskiwanie lub zanurzanie. Tak otrzymane arkusze mają szerokie techniczne zastosowanie jako materiał izolacyjny.

* * *

Kurara, wyciąg z rośliny rosnącej w Ameryce Południowej, stosowany jest już od około dziesięciu lat jako środek odprężający mięśnie przy szeregu operacji chirurgicznych. Ostatnio w Anglii otrzymano środek zastępczy o analogicznej budowie i identycznym działaniu, który nazwano laudolisiną. Laudolisinę otrzymuje się z papaweryny (produktu odpadkowego przy produkcji morfiny) oraz z kwasu sebacynowego produkowanego z oleju ricynusowego.

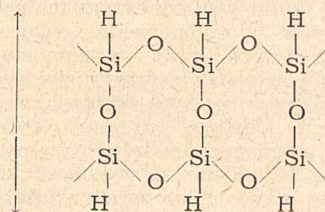
* * *

Polimery akrylanów 1,1-dwuhydroperfluoroalkylowych aż do pochodnej heptanu włącznie są kauczkami wyróżniającymi się wysoką odpornością w stosunku do rozpuszczalników organicznych i do ozonu. Pewne modyfikacje tych nowych kauczków syntetycznych mogą zawierać do 50% fluoru. W niskich temperaturach zachowują pełną elastyczność, ale punkt kruchości leży w granicach -10°

do $-17^{\circ}C$. Można tę cechę znacznie poprawić przez wprowadzenie do cząsteczki butadienu, chociaż wówczas obniża się w pewnym stopniu odporność w stosunku do rozpuszczalników. Dla zachowania odporności na działanie temperatury i ozonu dodatek butadienu musi być utrzymany poniżej 10%. Do wulkanizacji stosowane są tlenki metali dwuwartościowych, metakrzemian sodu lub wodorotlenek wapnia. Tlenki metali mają tę zaletę, że powodują doskonałą odporność termiczną i zmniejszają wrażliwość na wodę. Kopolimery butadienu mogą być wulkanizowane przy pomocy siarki w sposób normalnie stosowany przy czym osiągają wyższą niż kauczuk naturalny wytrzymałość na rozciąganie. Przy doborze i ocenie monomerów, kopolimerów i polimerów nadających się na kauczuki syntetyczne duże usługi oddaje mikrotechnika, gdyż pozwala na przeprowadzanie prób wstępnych z bardzo małymi ilościami substancji (0,5—1g).

* * *

Otrzymano ostatnio tlenowodurek krzemu



ma specjalne znaczenie jako napełniacz i czynnik powodujący piankowatość wyrobów gumowych. Poza tym w technice może być stosowany jako dodatek nie dopuszczający wilgoci do tłuszczów, kremów leczniczych itp. Używa się w charakterze nośnika katalizatorów i środka redukcyjnego w syntezie chemicznej. Pod wpływem ogrzewania 1 g tlenowodoru może wydzielć 423 cm^3 wodoru. Dzięki tej własności może być stosowany do wywoływania piankowej budowy gumy z kauczuku naturalnego lub syntetycznego w czasie normalnej wulkanizacji. Stała pozostałość jest skutecznym napełniaczem krzemowym z rodzaju normalnie stosowanych dla nadawania mechanicznej odporności wyrobom gotowym. Przez ogrzewanie do $900^{\circ}C$ w nieobecności tlenu tworzy trójnadtlenek krzemu stosowany do powlekania soczewek i luster dla zwiększenia ich twardości i zmniejszenia zdolności odbijania promieni.

* * *

W poszukiwaniu środków konserwujących krew otrzymano ostatnio pozytywne wyniki przy użyciu 10—2-dwumetyloaminoizopropylu-fenotiazyny. Na 1 litr krwi dodawano 0,4 milimola związku. Krew z dodatkiem środka konserwującego wykazywała po 92 dniach taki stopień hemolizy, jaki w krwi bez dodatku występuje już po 21 dniach. Po 42 dniach stopień hemolizy wynosił 0,6—4,5%, podczas gdy w krwi niekonserwowanej doszedł do 20—36%.

* * *

Z terenu Niemiec doniesiono o eksplozji przewodu u samej jego nasady w zbiorniku z kwasem siarkowym. Zbiornik był od kilku tygodni zamknięty i odstawiony do remontu. Przy otwieraniu zaworu zbiornika nastąpiła eksplozja białego szlamu pod znacznym ciśnieniem porażając niebezpiecznie otwierającego robotnika. Następne badania wykazały, że eksplozja spowodowana została przez wodór uwolniony skutkiem działania kwasu siarkowego na żelazo; wytworzony szlam okazał się siarczanem żelaza. Przewód prowadzący do zbiornika miał nachylenie ku górze a nie jak mieć powinien w dół. Pozwoliło to na zebranie się wodoru w zakamieniu przewodu przy zbiorniku. Przy odwrotnym umieszczeniu przewodu wodór mógłby rozchodzić się po całym zbiorniku i nie spowodować wybuchu.

* * *

Zastosowano octan poliwinylu do wzmacniania cementu. Materiał taki ma być użyteczny do budowy dróg oraz w budownictwie. Odporność jego na pęknięcie, uderzenie, korozję i ścieranie jest większa niż normalnego betonu. Produkt wiąże się na powietrzu w normalnych temperaturach wilgotnościach.



VII TECHNOLOGIA ORGANICZNA

VII C Masy plastyczne. Guma

62 W 620.197.6:679.662:679.547 25 — 2,53

Delmonte J.: **Ochrona różnych urządzeń w odlewach z mas plastycznych.** „Potting with plastics”. Mod. Plastics, t. 28, Nr 7, marz. 51, s. 64; A4, 4,5 str., 10 fot., 2 tab. 6 poz. bibl. — Omówiono zalety umieszczania urządzeń elektrycznych i mechanicznych w odlewach z różnego rodzaju żywic (żywice fenolowo-formaldehadowe, furanowe, poliestrowe, silikon, styren i metakrylan metylu, etoksyliny, estry i etery celulozy, chlorek poliwinylu). Podano sposób stosowania tych żywic i własności odlewów. Dotychczasowe i potencjalne możliwości stosowania tego rodzaju odlewów są bardzo szerokie.

63 W 620.197.6:621.798.146:679.5 25 — 2,53

Tuby z folii metalowej, pokrytej dwustronnie błoną z masy plastycznej. „Plastics-foil collapsible tubes”. Mod. Plastics, t. 28, Nr 7, marz. 51, s. 70; A4, 2 str., 6 fot. — Tuby z folii metalowej, pokrywanej wewnątrz (ochrona zawartości) i zewnątrz (dekoracja) błonami z różnych materiałów termoplastycznych, znajdują szerokie zastosowanie do przechowywania produktów farmaceutycznych, żywnościowych itp. Podano szczegóły produkcji tub.

64 W 539.41/43:678.771.24:679.562 25 — 2,53

Goss W. (General Electric Co., Pittsfield Mass.): **Tłoczywa na podstawie mieszaniny żywicy fenolowych z kauczukiem.** „Rubberphenolic molding materials”. Mod. Plastics, t. 28, Nr 7, marz. 51, s. 100; A4, 2 str., 1 fot., 1 wyk., 2 tab. — Omówiono wynik badania tłoczyw, otrzymanych z mieszaniny żywicy fenolowej z buną N z następującymi wypełniaczami: mączką drzewną, lintersem, skrawkami bawełnianymi i włóknem azbestowym. Otrzymane tłoczywa, ok. 70% droższe od zwykłych fenolowych, mają wiele zalet; przede wszystkim kilkakrotnie większą odporność na uderzenie, drgania i zmęczenie.

65 W 678.1.014:539.31 25 — 2,53

Smith O. H., Hermonat W. A., Haxo W. E. i inni. (U.S. Rubber. Passaic N. Y.). **Próba odkształceń po wyciąganiu dla oznaczenia przydatności elastomerów w niskich temperaturach.** „A retraction test for service ability of elastomers at low temperatures”. India Rubb. World, New York, mies., t. 122, Nr 6, wrzes. 50, s. 683; A4, 0,5 str. — Zasada próby opiera się na rozciągnięciu próbki do 250% długości przy temperaturze -70°C przez 10 min., po czym na odjęciu siły naprężającej i powolnym podnoszeniu temperatury 1° na min. Rejestrowano temperatury odpowiadające powrotowi próbki co 10, 30, 50 i 70% wydłużenia początkowego. Temperaturę odpowiadającą 70% powrotowi przyjęto za miarę przydatności materiału do pracy w niskich temp. Przeprowadzone próby wykazały następującą kolejność przydatności (od najlepszych): GR-S, Paracril 26NS90 i Hevea, co powiązano z ich zdolnością do krystalizacji. Badania rentgenowskie i dilatometryczne wykazały, że krystalizacja wzrasta z obniżeniem temp. polimeryzacji, zawartości styrenu i ilości związanej siarki w wulkanizacie. Podano wpływ tych zmiennych na temp. 70% powrotu. (Streszczenie pracy zgłoszonej na zjazd Sekcji Gumi Am. Chem. Soc. w Cleveland 11—13.X.50 r.).

66 W 678.774 25 — 2,53

Shaw R. F. (Rock Island Arsenal, Rock Island, Ill.): **Metody badań elastomerów w skrajnie niskich temperaturach.** „Test methods for elastomers at extreme low temperatures”. India Rubb. World, New York, t. 122, Nr 4, lip. 50, s. 421; A4, 6 str., 5 fot., 2 wyk., 2 tab., 65 poz.

bibl. — Podano obszerny przegląd i przeprowadzono dyskusję nad stosowanymi dotychczas metodami i aparatami do pomiarów własności fizycznych i mechanicznych elastomerów w niskich temperaturach. Podano opis aparatury oraz dokładne przepisy, stosowane przez Rock Island Arsenal przy pomiarach struktury, łamliwości, twardości, sztywności i elastyczności. Główną cechą nowych metod jest dłuższy czas ekspozycji próbek w niskich temperaturach.

VII. D. Półprodukty i barwniki

67 W 016.542.945.6:547.26-122:547.569 25 — 2,53

Gilbert E. E., Jones E.P. (Laurel Hill Research Laboratory, Long Island City, N. Y.): **Sulfonowanie i otrzymywanie estrów kwasu siarkowego.** „Sulfonation and sulfation”. Industr. Engng. Chem., t. 43, Nr 9 wrzes. 51, s. 2022; A4; 30 str., 1 fot., 2 rys., 9 tab., 397 poz. bibl. — Podano przegląd literatury z r. 1950, dotyczącej procesów otrzymywania związków sulfonowych i estrów kwasu siarkowego. Omówiono procesy sulfonowania związków alifatycznych, aromatycznych, heterocyklicznych, produktów naftowych oraz produktów pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, jak: kwasy tłuszczowe, oleje, estry, lignina. Omówiono zagadnienia otrzymywania estrów kwasu siarkowego z olefin oraz z alkoholi. Podano przegląd stosowanych obecnie mieszanin do sulfonowania i ciekawszych szczegółów aparaturowych.

68 W 546.76-86:547.556.33:667.241 25 — 2,53

Widmer W., (Wissenschaftliche Laboratorien des Farben Departements der Ciba Akt. Ges., Basel): **Tworzenie się i własności barwników neolanowych.** „Entstehung und Eigenschaften der Neolanfarbstoffe”. Chimia (Zürich), t. 5, Nr 4, kw. 51, s. 77, A4, 2,5 str., 8 poz. bibl. — Mechanizm tworzenia się laków ze związków chromu i barwników azowych. Budowa niektórych kompleksów. Zestawienie własności różnych barwników tego typu. Najbardziej trwałe połączenia kompleksowe, powstałe z 1 cząsteczki barwnika azowego i 1 atomu chromu. Próby zwiększenia trwałości wyfarbowań tymi barwnikami.

69 G 547.678.2:668.812 25 — 2,53

Guha S. K., Sinha A. K., (Science College, Patna): **Barwniki pochodne acenaftenochinonu. Cz. XI. Indyga 2-(6-chloro) tionafteno-acenaftylene.** „Dyes derived from acetaphtenequinone. Part XI. 2-(6-chloro) thionaphtene-acenaphtylene-indigos”. J. Indian chem. Soc., Calcutta, mies., t. 29, Nr 6, czerw. 52, s. 415; B5; 3,5 str., 1 tab., 11 poz. bibl. — Preparatyka i opis barwników otrzymanych przez kondensację 6-chloro-3-hydroksytionaftenu z acenaftenochinonem i jego pochodnymi, oraz z fenantreno-chinonem.

VII. H. Środki lecznicze

70 G 616-006.4:547.677 25 — 2,53

Descamps C1., Martin R. H. (Université Libre de Bruxelles). **Syntezy z dziedziny węglowodórów rakotwórczych. VII. 5.8-dwumetylo-1, 2, 6, 7-dwubenzofenantren.** Synthèses dans le domaine des hydrocarbures cancérogènes. VII. Le 5, 8-dimethyl-1, 2, 6, 7-dibenzophénantrène”. Bull. Soc. chim. Belg., t. 61, Nr 8/9 sierp.-wrzes. 52, s. 352; P5, 8,5 str., 12 poz. bibl. — Synteza: Kondensacja 9,10-dwuodorofenantrenu z bezwodnikiem ftalowym daje kwas 2-(9,10-dwuodorofenantroilo)-o-benzoesowy, który zamieniono w ester metylowy. Zamknięcia pierścienia dokonano przy pomocy chlorku benzoilu. Otrzymany chinon daje łatwo węglowodór.

Technologia Organiczna

71 G 616-006:4:547.68 25 — 2,53

Lambert P., Martin R. H. (Université Libre de Bruxelles): **Syntezy z dziedziny węglowodorów rakotwórczych. VIII. 1, 2, 3, 4-dwubenzotetraceni i jego parachinony (-5, 12) i (-6, 11).** „Synthèses dans le domaine des hydrocarbures cancérogènes. VIII. 1, 2, 3, 4-Dibenzotétracène et para-quinones (-5, 12 et -6, 11) correspondantes”. Bull. Soc. Chim. Belg., t. 61, Nr 8—9, sierp.-wrzes. 52, s. 361; B5, 5,5 str., 6 poz. bibl. — Nowa synteza 1, 2, 3, 4-dwubenzotetracenu. Bezwodnik kwasu naftaleno-2, 3-dwukarboksylowego kondensuje się z bromkiem 9-fenantrylomagnezowym, a otrzymany kwas 3-(9-fenantroilo)-2-naftoesowy cyklizuje się chlorkiem benzoilu. — Otrzymany chinon (-5, 12) redukuje się do węglowodoru. Utlenianie tegoż bezwodnikiem kwasu chromowego daje chinon (-6, 11).

72 W 547.466.6.024:547.787.2 25 — 2,53

King F. E., Spensley P. C. (Oxford University): **Synteza N-p-aminobenzoilo- dl- i l-glutaminy oraz -dl-izoglutaminy.** „The synthesis of N-p-aminobenzoyl -dl- and -l-glutamine and -dl-isoglutamine”. J. chem. Soc., list. 50, s. 3159; B5; 3,5 str., 11 poz. bibl. — Przez odwodnienie kwasu N-p-nitrobenzoilo-l-glutaminowego otrzymano 4-/2'-karboksyetylo-/2-p-nitrofenylo-5-oksazon. Działając amoniakiem oraz redukując uzyskany produkt, otrzymano N-p-aminobenzoilo-dl-izoglutaminę. Oksazon może reagować z alkoholem benzylovym, dając N-p-nitrobenzoilo-dl- glutaminian benzylu (α -położenie), z którego można otrzymać N-p-amino-benzoilo-dl-glutaminę. Opisano odpowiednią syntezę l-izomeru z γ -glutaminianu etylu.

73 W 547.995 25 — 2,53

Tschesche, R., Korte F., Petersen R. (Chem. Staatsinstitut der Univ. Hamburg): **Pterydyny, Komunikat III: Synteza kwasu pteroiologlutaminowego.** „Über Pteridine, III. Mitteil. Zur Synthese der Pteroyl-glutaminsäure”. Chem. Ber., t. 84, Nr 7, lip. 51, s. 579; A5; 3 str., 1 wykr., 1 tab., 11 poz. bibl. — Dane o syntezie kwasu pteroiologlutaminowego. Synteza jest łatwo odtwarzalna i przebiega ze stosunkowo dobrą wydajnością.

74 W 535.342:547.587.11:576.8.097.:615.778 25 — 2,53

Kuhn R., Hensel H. R. (Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg): **Dwu-, cztero-, i sześciobalogeno- salicyle.** „Über Di-, Tetra-, und Hexahalogen salicyle”. Chem. Ber., Heidelberg, mies., t. 85, Nr 1, styc. 52, s. 72, B5; 5,5 str., 2 wykr., 1 tab., 10 poz. bibl. — Opisano otrzymywanie dziesięciu chloro- i bromo-salicyłów. Przeprowadzono pomiary widm absorpcyjnych i działania bakteriostatycznego.

75 W 547.789.1:547.551.52:542.952.2 25 — 2,53

Beyer H., Kreutzberger A. (Chem. Inst. der Univ. Greiswald): **Tiazole, Komunikat IX. Przegrupowanie (o charakterze benzydynowego) hydrazotiazoli — (2,2') na 2,2'-duwamino- ditiazolile-5,5').** „Über Thiazole, IX. Mitteil.: Die benzidinartige Umlagerung der Hydrazothiazole- (2,2'-Diamino-dithiazolylen — (5,5')”. Chem. Ber. t. 84, Nr 5-6, czerw. 51, s. 518; A5, 6 str., 17 poz. bibl. — Przegrupowanie (o charakterze benzydynowego) hydrazotiazoli — (2,2'), posiadających atom wodoru w pozycji 5 i 5', osiąga się, stapiając 1 mol hydrazotiazolu — (2,2') z 2 molami bezwodnika kw. ftalowego w 180—200°. Wytworzone początkowo związki dwuftaloimidowe przechodzą po odszczerpieniu reszty kw. ftalowego w 2,2' — duwaminoditiazolile- (5,5'). Te ostatnie reagują z podstawionymi sulfochlorkami benzenu, dając nowe sulfamidy.

76 W 547.918:547.677.2:547.391.3:547.4 25 — 2,53

Kaniewskaja S. I., Znajewa K. I. (Wsiesojuznyj nauczno-issledowatelskij chim.-farm. inst. im. Ordzonikidze): **Synteza pewnych homologów aglikonów glukozydów nasercowych. I. Synteza dwóch izomerycznych β -fenantrylo- $\Delta^{\alpha-\beta}$ -butenolidów.** „Sintez niekotoorych gomologow aglikonow sierdiecznykh glukozidow. I. Sintez dwuch izomirnykh β -fienantrił — $\Delta^{\alpha-\beta}$ -butienelidow”. Z. obszcz.

chim., t. 21, Nr 9, wrzes. 51, s. 1726, B5, 3 str., 9 poz. bibl. — Przeprowadzono syntezę dwóch izomerów β -fenantrylo $\Delta^{\alpha-\beta}$ -butenolidu, a mianowicie: β -(3-fenantrylo)- $\Delta^{\alpha-\beta}$ -butenolidu i β -/2-fenantrylo/- $\Delta^{\alpha-\beta}$ -butenolidu. Produktami wyjściowymi były estry metylowe kwasu β /2-fenantrylo/-wzgl. β /3-fenantrylo/-metyloakrylowego. Otrzymane związki nie są fizjologicznie czynne.

VII. J. Agrochemia

77 W 648.7 25 — 2,53

Hopkins D. P.: **Przegląd nowych środków owadobójczych.** „Review of new insecticides”. Chem. Prod. chem. News, London, mies., t. 14, Nr 2, luty 51, s. 94; B5; 4,5 str., 6 fot. — Omówiono rozwój, chemizm, technologię i użycie nowoczesnych chemicznych środków do zwalczania owadów i chwastów.

78 W 545.82:547.592.1 25 — 2,53

Arceneaux C. J. (Ethyl Corp., Baton Rouge, La.): **Mikroskopowa analiza sześciochlorocykloheksanu.** „Microscopic analysis of benzene hexachloride”. Anal. Chem., t. 23, Nr 6, czerw. 51, s. 906; A4; 5 str., 16 fot., 1 rys., 1 wykr., 3 tab., 12 poz. bibl. — Opracowano metodę jakościowego stwierdzania każdego z pięciu izomerów sześciochlorocykloheksanu oraz metodę ilościowego oznaczania izomeru gamma w preparatach, zawierających od 90 do 100% tego izomeru. Przy pracy posługiwano się płytką Koflera.

79 W 547.514.722.07:615.778:648.7 25 — 2,53

Riemschneider R. (Univ. Libre de Berlin, Berlin-Dahlem): **Rozwój preparatów „1068” lub „M410”, lub „chlordan”.** „L'évolution du „1068” ou „M410” ou „chlordan”. Chimie et Ind., t. 64, Nr 6, grud. 50, s. 695, A4, 4 str., 21 poz. bibl. — Postęp w związkach owadobójczych. Zastosowanie syntezy dienowej i dojście do insektycydu, dwuwodorku oktachlorodicyklopentadienu, na dwóch różnych drogach: w Ameryce („1068”) i w Niemczech („M410”). Synteza dienowa umożliwiła otrzymanie szeregu innych insektycydów.

VIII. INŻYNIERIA CHEMICZNA

80 W 533.6.011:536.712 25 — 2,53

Rothfus R. R., Monrad C. C., Senecal V. E. (Carengie Inst. of Technol. Pittsburgh, Pa.): **Rozkład prędkości i tarcie płynu w przestrzeni między dwoma gładkimi koncentrycznymi powierzchniami.** „Velocity distribution and fluid friction in smooth concentric annuli”. Industr. Engng. chem., t. 42, Nr 12, grud. 50, s. 2511, A4; 10 str. 1 rys., 12 wykr., 6 tab., 21 poz. bibl. — Badano izotermiczny przepływ powietrza o pokojowej temperaturze przez przestrzeń pierścieniową między dwiema gładkimi, koncentrycznymi rurami, oznaczając prędkości lokalne i różnice ciśnienia statycznego dla ruchu laminarnego, przejściowego i burzliwego. Stwierdzono, że rozkład prędkości i opory hydrauliczne przy ruchu laminarnym są zgodne z wielkościami teoretycznymi. Natomiast doświadczalnie wyznaczony współczynnik dla ruchu burzliwego jest zależny od stosunku średnic rur i jest większy od obliczonego na podstawie promienia hydraulicznego. Wyznaczono profile prędkości, opory hydrauliczne i współczynniki tarcia dla różnych zakresów liczby Reynoldsa.

81 W 66.047.791 25 — 2,53

Kirschbaum E. (Institut für Apparatebau der Techn. Hochschule Karlsruhe): **Podstawowe i nowe wiadomości o suszeniu przez rozpylenie.** „Grundsätzliches und Neues über die Zerstäubungstrocknung”. Chemie — Ing.-Techn., t. 24, Nr 1, styc. 52, s. 3, A4; 9 fot., 8 rys., 9 wykr., 11 poz. bibl. — Charakterystyka suszarni rozbryzgowych umożliwia ocenę wymiarów cząstek, z których powstaje proszek. Mikrozdjęcia pozwalają stwierdzić wpływ różnych czynników na wielkość cząstek, od których zależą z kolei współczynniki przenoszenia masy i ciepła. Głównym rezultatem tych teoretycznych rozważań jest określenie czasu suszenia. W zależności od wymiarów cząstek waha się

Inżynieria Chemiczna

on między ułamkiem a wielokrotnością sekundy. Badano również zużycie energii; wykazano możliwości zmniejszenia zużycia ciepła.

82 W 66.048.76 25 — 2,53

Dressel W. (Solingen-Ohlings): **Zastosowanie termokompresora w rektyfikacji**. „Verwendung der Wärmepumpe bei der Rektifikation“. Chemie-Ing.-Techn., t. 24, Nr 3, marz. 52, s. 149; A4, 4,5 str., 5 wyk., 1 tabl., 3 poz. bibl. — Podano przykłady obliczania sprawności i danych ruchowych dla procesu rektyfikacji mieszanin dwuskładnikowych z zastosowaniem termokompresji. Skonstruowano wykres, pozwalający stwierdzić, czy użycie termokompresora jest w danym przypadku ekonomiczne.

83 W 621.311:662.61(064) 25 — 2,53

Targi Techniczne, Hannover 1952. „Zur Technischen Messe, Hannover 1952“. B. W. K. (Düsseldorf), mies., t. 4, kw. 52, s. 105; A4, 12 str., 9 fot., 17 rys., 16 wyk. — Kilkanaście krótkich, półstronicowych referatów, podających postępy i ulepszenia w zakresie energetyki i techniki ciepłej w ostatnich latach. Omówiono następujące zagadnienia: tworzywa w technice wysokich temperatur i wysokich ciśnień (stałe specjalne na walniki turbin), paleniska na węgiel kamienny i brunatny (m. in. cyklonowe paleniska odciekowe), odpylanie gazów, wykorzystanie popiołu i szlaku, oczyszczanie wody kotłowej, rurociągi i armatura, turbiny parowe i gazowe, sprężanie gazów, izolacja cieplna, technika suszenia, technika pomiarowo-regulacyjna i in. Krótkie (notatkowe) omówienie ciekawszych lub ulepszonych konstrukcji aparatów i maszyn z podaniem zasadniczych charakterystyki roboczej, schematów i wykresów.

84 W 536.532:621.3.082.62 25 — 2,53

Rizika J. W., Rohsenow W. M. (Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.): **Błąd termiczny termopary**. „Thermocouple thermal error“. Industr. Engng. Chem., t. 44, Nr 5, maj 52, s. 1168; A4, 3 str., 1 rys., 2 wyk., 5 poz. bibl. — Na podstawie matematycznej analizy procesu przenoszenia ciepła od czynnika do termopary, opracowano wykres, pozwalający określić błąd pomiaru temperatury za pomocą termopary i wprowadzić odpowiednią poprawkę. Przykłady z zakresu przemysłowej techniki pomiarowej.

85 W 662.747 25 — 2,53

Sebastian J. J. (U. S. Bureau of Mines, Morgantown): **Zgazowanie pyłu węglowego. Wpływ zmiennych**. „Powered coal gasification. Effect of variables“. Industr. Engng. Chem., t. 44, Nr 5, maj 52, s. 1175; A4, 10 str., 3 fot., 1 rys., 6 wyk., 4 tab., 12 poz. bibl. — Generator do zgazowania pyłu węglowego (89% pyłu przechodzi przez sito 200 mesh) w złożu strumieniowym, przy użyciu pary wodnej i tlenu. Skala laborat. technicznego. Średnica rury generatora 6", wykładka z węgliku krzemu. Zasilanie pyłem fluidyzacyjny: 1 lb powietrza niesie 150–200 lb węgla. Popiół stały. Aparat jest przeznaczony do badania przydatności różnego rodzaju węgla do zgazowania na Sy-gaz, określania wpływu zmiennego zasilania, temperatury, stosunku tlenu do węgla i in. zmiennych na skład i wydajność gazu. Przerobowość generatora 55 lb węgla/h. Wyniki uzyskane na tym generatorze, są wykorzystane do projektowania półtechniki.

86 W 662.747 25 — 2,53

Gumz W. (Dattelle Memorial Institute, Columbus, Ohio): **Zgazowanie paliw stałych przy podwyższonych ciśnieniach**. „Gasification of solid fuels at elevated pressures“. Industr. Engng. Chem., t. 44, Nr 5, maj 52, s. 1071, A4; 3 str., 3 wyk., 3 tab., 68 poz. bibl. — Zgazowanie paliw stałych pod ciśnieniem 20–30 atm. posiada w stosunku do metod normalociśnieniowych szereg zalet: zwiększenie przerobowości generatora, zmniejszenie zużycia tlenu, uzyskanie gazu o wysokiej wartości opałowej. Na podstawie danych termodynamicznych i kinetycznych obliczono wpływ ciśnienia na skład gazu, opory hydrauliczne złoża i krytyczną szybkość ziarna paliwa w generatorze.

87 W 541.127.1:662.747 25 — 2,53

Goring G. E., Curran G. P., Tarbox R. P. (Pittsburgh Consolidation Coal Co., Library, Pa.): **Kinetyka zgazowania węgla parą wodną**. „Kinetics of carbon gasification by steam“. Industr. Engng. Chem., t. 44, Nr 5, maj 52, s. 1051; A4; 6 str., 2 rys., 3 wyk., 4 tab., 4 poz. bibl. — Przyjmując jako wzorzec reaktywność półkoksu, jego szybkość zgazowania (za pomocą pary wodnej względnie CO₂) w temp. 1600°F przy ciśnieniu 1 atm. wyznaczono zależność szybkości zgazowania od czasu dodatkowej obróbki termicznej półkoksu w atmosferze azotu, przy 1600°F. Stosowano reaktor fluidyzacyjny z ogrzewaniem zewnętrznym. Stwierdzono, że wygrzewanie paliwa w strumieniu azotu powoduje spadek jego reaktywności; przypuszcza się, że jest to wynik dezaktywacji katalitycznie działających domieszek zawartych w paliwie, przede wszystkim żelaza.

88 W 66.048.37:518.3 25 — 2,53

Beychok M. R. (Rothschild Oil Co., Santa Fe Springs, Calif.). **Algebraiczne rozwiązanie wykresu Mc Cabe-Thiele**. „An algebraic solution of Mc Cabe-Thiele diagram“. Chem. Engng. Progr., t. 47, Nr 5, maj 51, s. 265, A4; 4 str., 3 wyk., 15 poz. bibl. — Wyniki otrzymane na podstawie wykresu Mc Cabe-Thiele zależą od dokładności jego wykonania i wielkości, wskutek czego nie są powtarzalne. Przedstawiona metoda algebraiczna jest pozbawiona tych wad, gdyż nie zależy od błędów rysunkowych. Nadaje się do obliczania wydajności wień frakcjonujących.

89 W 621.521 25 — 2,53

Spempfler R.: **Technika próżni przy usuwaniu par**. „La technique du vide dans le pompage des vapeurs“. Chimie et Ind., t. 67, Nr 4, kw. 52, s. 584, A4; 9 str., 7 rys. — Przegląd różnych typów pomp próżniowych i sposobów zabezpieczenia oleju w pompach mechanicznych od zanieczyszczenia usuwanymi parami (urządzenia chłodnicze lub absorpcyjne, regeneracja oleju, system Gaede); przykłady stosowanych manometrów próżniowych oraz opis mikropsychrometru; przykłady zestawów próżniowych do procesów o różnych wydajnościach w zależności od wymaganej próżni.

IX APARATURA. MATERIAŁY KONSTRUKCYJNE

IX. A. Aparatura laboratoryjna

90 W 545.71:661.92 25 — 2,53

Migunow P. M.: **Uniwersalny aspirator do pobierania próbek powietrza**. „Uniwersalny aspirator dla otбора проб воздуха“. Zawod. Łab. t. 16, Nr 1, stycz. 50, s. 114, B5; 2,5 str., 3 rys., 1 poz. bibl. — Zalety skonstruowanego aparatu w porównaniu z obecnie stosowanymi przyrządami. Opis działania przyrządu i schematy samego aparatu oraz ustawienia aparatu do jednoczesnego pobierania 4 próbek powietrza.

91 W 542.48:543.8 25 — 2,53

Bartholomew W. H. (Merck & Co., Inc. Rahway, N. J.) **Laboratoryjny aparat do odparowywania ciał ze szkła**. „All-glass laboratory long-tube evaporator“. Anal. Chem., t. 21, Nr 4, kw. 49, s. 527, A4; 1,5 str., 2 rys., 1 wyk., 1 tab., 3 poz. bibl. — Opis i rysunek całkowicie szklanego próżniowego aparatu do odparowywania. Aparat zapewnia krótki czas przebywania odparowywanej cieczy w wyższej temperaturze oraz dużą szybkość odparowywania. Urządzenia powyższe zabezpiecza od niepożądanego rozkładu substancje, ulegające łatwemu rozkładowi przy ogrzewaniu.

92 W 542.7:545.7:546.26.04 25 — 2,53

Nizowcew A. A. (Gorkowski awtomobilnyj zawod im. Molotowa): **Nowe pochłaniacze w przyrządzie gazomiernym do oznaczania węgla**. „Nowyje poglotiteli k apparatu dla gazobjemnowo opriedelenja ugleroda“. Zawod. Łab., t. 16, Nr 12, grud. 50, s. 1502, B5; 1 str., 1 rys. — Rysunek i opis nowego pochłaniacza. Zmiana konstrukcji i zasady działania obniżają wkład pracy w wykonanie pochłaniacza do 40–50% i zużycie szkła do 30–40%.

Aparatura

Nieobecność gazowych pęcherzyków pod wentylami upraszcza i przyspiesza przeprowadzenie analizy.

93 W 542.2:615.45 25 — 2,53

Booth E. (British Schering, Ltd.): **Aparatura do produkcji laboratoryjnej**. „Equipment for laboratory manufacture“. Chem. Prod. chem. Nawa, t. 14, Nr 5, maj 51, s. 164; B5; 2,5 str. — Nową gałęzią przemysłu chemicznego jest laboratoryjna produkcja pewnych specyfików, przy której, analogicznie jak w politechnice, stosowane są różnorodne aparaty. Omówiono typowe aparaty (reaktory chłodnicze) i procesy (krystalizacja, suszenie, redukcja, destylacja, użycie gazów) produkcji laboratoryjnej.

94 W 542.233:621.791.752 25 — 2,53

Ryzik Z. M.: **„Zastosowanie spawania stykowego do remontu sprzętu platynowego**. „Primienienie kontaktnej swarki dla remontu oborudowania iz platiny“. Zawod. Łab., t. 16, Nr 4, kw. 50, s. 510, B5; 0,5 str., 1 rys. — Działanie przyrządu oparte na powstawaniu zwiększonego oporu elektrod grafitowych i wydzielaniu w miejscu kontaktu dużej ilości ciepła, pod działaniem którego umieszczona w kleszczach część sprzętu platynowego ulega stopieniu. Podany sposób remontu gwarantuje wysoką jakość reparowanego sprzętu i małe straty materiału.

95 W 542.3:543.8:545.3 25 — 2,53

Nejman M. B., Dołożenkowa A. A.: **Polarograficzne naczynko z ultramikrobiuretką**. „Polarograficzskij sosud s ultramikrobiuretkoj“. Zawod. Łab., t. 16, Nr 8, sierp. 50, s. 1007, B5; 2,5 str., 3 rys., 5 wyk., 4 poz. bibl. — Opis konstrukcji elektrolizera z ultramikrobiuretką, pozwalającego pokonać trudności polarograficznego oznaczania związków organicznych, powstałe na skutek obecności rozpuszczonego w nich tlenu.

542.2:543.813:546.217 25 — 2,53

Cadle R. D., Rolston M., Magill P. L. (Stanford Research Institute, Stanford, Calif.): **Gromadzenie lotnych zanieczyszczeń atmosfery na zimnej powierzchni**. „Coldsurface collection of volatile atmospheric contaminants“. Anal. Chem. t. 23, Nr 3, marz. 51, s. 475, A4; 2,5 str., 2 fot., 1 rys., 3 tab., 6 poz. bibl. — Opis aparatu do usuwania lotnych zanieczyszczeń, jak formaldehyd, benzen i SO₂, występujących w powietrzu. Pary tych związków ulegają kondensacji w łapaczach o ściankach chłodzonych suchym lodem i ciekłym azotem.

96 W 545.371:621.3.035.2 25 — 2,53

Bielenkij L. I. (Centralnyj nauczno-issledowatelskij Institut chłopcatobumażnoj promyslennosti): **Pomiar wartości pH za pomocą szklanej elektrody**. „Izmierienie wielicziny pH stieklannym elektrodom“. Zawod. Łab., t. 16, Nr 11, list. 50, s. 1283, P5; 16 str., 8 rys., 2 wyk., 42 poz. bibl. — Zalety i wady szklanej elektrody. Mechanizm działania. Skład szkła do wyrobu elektrod. Budowa elektrod i ich własności. Schematy pomiarowe różnicy potencjałów przy zastosowaniu metod: potencjometrycznej z elektrometrem w charakterze przyrządu zerowego, kon-

densacyjnej, potencjometrycznej z czułym lustrzanym galvanometrem, lampowej z miliwoltomierzem, lampowej z potencjometrem. Aparatura fabryczna. Znormalizowanie układów elektrodowych i przyrządów pomiarowych.

IX. C. Aparatura fabryczna

98 W 66.067.5:621.928.3:668.1.047 25 — 2,53

Ambler C. M. (The Sharples Co., Philadelphia, Pennsylvania): **Wirówka. Jej możliwości**. „The centrifuge. Its process potentials“. Chem. Engng. Prog., t. 46, Nr 11, list. 50, s. 549, A4; 7 str., 7 fot., 6 rys., 18 poz. bibl. — Typy wirówek i ich zastosowanie. Omówienie produkcji mydła metodą ciągłą przy zastosowaniu wirówek.

99 W 66.067.3:621.521 25 — 2,53

Schunck H. (Rossdorf bei Darmstadt): **Filtr pyłowy do rotacyjnych olejowych pomp próżniowych**. „Staubfilter für rotierende Vakuumölpumpen“. Chemie-Ing.-Techn., t. 24, Nr 3, marz. 52, s. 156; A4; 2 str., 2 rys. — Filtry pyłowe, włączone przed pompą próżniową, zwiększają pewność działania o okres pracy pompy. Opisano konstrukcję i działanie dwóch urządzeń, mianowicie: 1) filtru U-rurkowego i 2) obiegowego filtru olejowego. Są one wypełnione zupełnie suchymi, ew. zwilżonymi olejem, pierścieniami Raschiga.

100 W 66.02:621.694.2 25 — 2,53

Postępy w budowie aparatów smoczkowych (eżektorów): „How ejectors are developing“. Chem. Engng., t. 56, Nr 5, maj 49, s. 136, A4; 2,5 str., 2 wyk., 5 tab., 8 poz. bibl. — Zalety i wady aparatów smoczkowych do wytwarzania próżni i zasilania kotłów wodą: prostota konstrukcji, taniość, brak części ruchowych, lekkość, zwartość, łatwość naprawy, łatwość kontrolowania pracy, niskie koszty operacyjne, możliwość stosowania różnych materiałów konstrukcyjnych. Projektowanie eżektorów opiera się na wielu danych empirycznych, jednak ostatnio w konstrukcji ich poczyniono pewne postępy, zwiększając przede wszystkim stopień sprężania. Omówiono zastosowanie eżektorów do wytwarzania próżni w przemyśle chemicznym oraz do sprężania pary odlotowej.

101 W 66.02:66.083.4 25 — 2,53

Durant J. H. (National Research Corp., Cambridge, Mass.): **Dążności rozwojowe przemysłowej aparatury próżniowej**. „Trends in vacuum processing equipment“. Chem. Engng., t. 56, Nr 5, maj 49, s. 134, A4; 2 str., 2 fot., — Zalety prowadzenia procesów pod zmniejszonym ciśnieniem są następujące: 1) obniżenie temp. wrzenia cieczy zapobiega termicznemu rozkładowi, 2) nieobecność tlenu lub innych gazów działa również ochronnie, zapobiegając rozkładowi i zanieczyszczeniu reagentów, 3) zwiększenie średniej drogi swobodnej cząsteczek ułatwia ich przechodzenie do fazy gazowej. Opisano postępy, jakie poczyniono w technice próżniowej w ciągu ubiegłej wojny, w szczególności omówiono konstrukcję reaktorów próżniowych, pomp mechanicznych i dyfuzyjnych, przyrządy kontrolne, urządzenia specjalne oraz niektóre zastosowania próżni jak np. do dehydratacji, destylacji itp.

Niniejszy Przegląd Dokumentacyjny 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 — Al. Niepodległości 188). CIDNT przyjmuje prenumeratę kart dokumentacyjnych, która może obejmować zarówno całą dokumentację naukowo-techniczną, jak i oddzielne jej działy lub poszczególne zagadnienia i tematy techniczne. CIDNT wykonuje (za zwrotem kosztów) fotokopie i mikrofilmy publikacji objętych zarówno przeglądem dokumentacyjnym jak i kartami dokumentacyjnymi.

Publikacje oznaczone przy kolejnym numerze przez „W“ znajdują się w bibliotece Instytutów MPChem. Dział Dokumentacji — Warszawa, ul. Łączności 8, oznaczone przez „G“ — w bibliotece Instytutu Chemii Nieorganicznej w Gliwicach, ul. Sowińskiego 11.



O PRZYGOTOWANIU PRZEDMIESZKI KAUCZUK NATURALNY — SADZA

Wg. P. Compagnon i M. Lipoński, *Revue Generale du Caoutchouc* 29,4(IV 1952).

Stosowanie w przemyśle gumowym przedmieszek kauczukowo-sadzowych dostarczanych przez przemysł kauczuków syntetycznych i naturalnych przyniosłoby następujące najważniejsze korzyści:

- Skrócenie czasu przygotowania mieszanek gumowych.
- Zmniejszenie zużycia energii na przygotowywanie tych mieszanek.
- Poprawa warunków pracy na skutek nierozpylania się sadzy w pomieszczeniach produkcyjnych.

Przedmieszki kauczuków GRS z sadzami w różnych stosunkach produkowane są poprzez koagulację lateksów, w których zdyspergowano sadzę.

W latach 1944 i 1945 w Indochinach wyprodukowano różne wyroby gumowo-techniczne (np. amortyzatory, uszczelki, połączenia) i ok. 600 opon przy użyciu przedmieszek kauczuk naturalny-sadza otrzymanych poprzez koagulację lateksu Hevey, w których zdyspergowano sadzę miejscowej produkcji. Własności wyrobów były zadowalające.

Autorzy badali zagadnienia związane z wprowadzaniem do kauczuku sadz kanałowych najczęściej stosowanych w Europie marek EPC i MPC, które zresztą zachowały się w sposób zupełnie analogiczny. Ze względu na utrudnioną przerabialność przedmieszek z dużą zawartością sadz (jakkolwiek wprowadzanie ich do lateksu w ilości 100% i więcej w stosunku do kauczuku nie nastęrcza trudności), badania ograniczono do 2 rodzajów przedmieszek oznaczonych w tekście 50 NC i 75 NC zawierających 50 i 75 części sadzy na 100 części kauczuku.

Ponieważ bezpośrednie dyspergowanie sadz w lateksach nie daje dobrych wyników (sadza w koagulacji rozproszona jest niedostatecznie i niejednolicie, a oddzielone serum zawiera ok. 10% sadzy użytej), wprowadzono ją w postaci zdyspergowanej w wodzie. Przez zwykłe mieszanie można bez trudności osiągnąć bardzo dokładną dyspersję 20 części sadzy w 80 częściach wody w obecności 4% „Darvanu” (produktu polimeryzacji siarczanu sodowo-naftaleno-alkilowego), jednego z najlepiej znanych środków dyspergujących. Ze względu jednak na powstające w powyższym wypadku trudności przy koagulacji, a zwłaszcza konieczność stosowania dużych ilości kwasów (co jest niepożądane), ograniczono użycie środka dyspergującego do 0,25 — 0,50%. Otrzymało się jeszcze w tym wypadku wyniki zadowalające, a ilość kwasu mrówkowego do koagulacji ograniczono do 10 g na kg suchego kauczuku wobec 3 — 4 g przy koagulacji klasycznej.

Obok powyższej metody fizykochemicznej otrzymuje się doskonale zdyspergowane zawiesiny 15 części sadzy w 85 częściach wody w procesie czysto mechanicznym, który polega na przerabianiu tej mieszaniny bez żadnych dodatków w młynkach kulkowych.

Takie zdyspergowane zawiesiny sadzy w wodzie można mieszać z lateksem w dowolnych stosunkach. Stęże-

nie kauczuku w rozcieńczonym lateksie przygotowanym do koagulacji winno wynosić $14 \pm 2\%$ (w tym wypadku w stosunku do całkowitej objętości wraz z sadzą).

Koagulatory, otrzymywane z mieszanek lateks-zdyspergowana zawiesina sadzy w wodzie, zawierają znaczną część naturalnych przyśpieszaczy i antyutleniaczy znajdujących się w lateksie, a w przeważającej części usuwanych wraz z fazą rozpraszającą w normalnych koagulacjach na plantacjach. Dzięki powyższemu gumy z omawianych przedmieszek wykazują doskonale moduły i wytrzymałości na rozciąganie. Straty sadzy są tu rzędu 0,2 — 0,8%. Suszenie przedmieszek nie nasuwa żadnych trudności i jest szybsze niż koagulatów samego lateksu.

Uplastycznianie przedmieszek zawierających peptyzatory wymaga tylko nieznacznego podwyższenia mocy w początkach uplastyczniania.

Na mieszarce laboratoryjnej czas wykonywania z przedmieszek mieszanek typu jak na bieżnik opon skraca się o ok. 60%, a mieszanek o zawartości 75% sadzy do kauczuku o ok. 70%.

Wykonano mieszanki typu używanych na bieżnik opon o zawartości 75% sadzy w stosunku do kauczuku, stosując:

- dodawanie sadzy do kauczuku na walcierce,
- przedmieszki sadzowo-kauczukowe 50NC i 75NC otrzymane przez koagulację lateksu, w którym zdyspergowano sadzę. Użyte do mieszanek kauczuki i przedmieszki zostały wykonane z tego samego lateksu.

Mieszanki zostały zwulkanizowane w temp. 120°C, bieżnikowe w ciągu 15, 30, 45, 90, 120 minut, a o zawartości 0,75% sadzy w stosunku do kauczuku w ciągu 5, 10, 15, 20 i 30 minut. Wulkanizaty z przedmieszek w stosunku do wulkanizatów mieszanek o takim samym składzie z kauczuku, do którego sadzę dodawano na walcierce, wykazują: bardzo wyraźne zwiększenie naprężenia przy wydłużeniu 300%, polepszenie wytrzymałości na rozciąganie, korzystne krzywe wulkanizacji, zależność własności od czasu wulkanizacji i na ogół większą twardość.

Dla zwiększenia przerabialności mieszanek w lateksie został zdyspergowany peptyzator-Renacit IV.

W skali półprzemysłowej wykonany został z sadzą MPC szereg przedmieszek peptyzowanych 50NC i 75NC.

Powyżej omówione zagadnienia techniczne związane z produkcją i stosowaniem przedmieszek kauczuk naturalny-sadza wskazują na wyraźne korzyści techniczne tychże.

Nie przeprowadzono jeszcze analizy ekonomicznej omawianego problemu. Wydaje się jednak, że stosowanie przedmieszki kauczuk syntetyczny-sadza, nawet przy odmiennych warunkach zaopatrzenia w sadzę, może również wyświadczyć analogiczne usługi dla przemysłu gumowego.

A. O.

Instytut Chemii Ogólnej w porozumieniu z Zarządem Koła SITPChem Zakładów Koksochemicznych „Hajduki“, Oddział Śląski podaje do wiadomości, że w ramach współpracy odpowiednich pracowni fizykochemicznych I.Ch.O. z przemysłem koksochemicznym dla zapoznania przede wszystkim pracowników zakładów koksochemicznych oraz wszystkich zainteresowanych z wynikami badań osiągniętych pod kierunkiem Prof. dr W. Świętosławskiego nad rozdzielaniem smoły węglowej wysokotemperaturowej odbędą się następujące odczyty pracowników I.Ch.O.:

dnia 12 marca 1953 r. mgr. Gruberski Tadeusz

tem. „Metody oznaczania procentowej zawartości naftalenu w olejach otrzymywanych ze smoły węglowej“

dnia 26 marca 1953 r. mgr. inż. Szczepanik Ryszard

tem. „Wyodrębnianie i przerób frakcji izomerycznych monometylo-naftalenów oraz frakcji wyżej wrzących smoły węglowej wysokotemperaturowej“.

dnia 16 kwietnia 1953 r., mgr. Rostafińska Danuta

tem. „Własności fizykochemiczne zasad pirydynowych“

dnia 30 kwietnia 1953 r., mgr. Bylicki Andrzej

tem. „Wyodrębnienie, przerób i zastosowanie zasad pirydynowych“

dnia 21 maja 1953 r., mgr. inż. Szczepanik Ryszard i mgr. Bylicki Andrzej

tem. Wyodrębnienie i przerób frakcji chinolinowej“.

Odczyty odbywać się będą w sali świetlicowej Zakładów Koksochemicznych „Hajduki“, Chorzów-Batory, ul. Stalowa 17

Początek odczytów o godz. 17

Jednocześnie zaznacza się, że w ramach wymienionej współpracy odbyły się w 1951 r. i 1952 r. następujące odczyty:

1. Prof. dr W. Świętosławski, na temat: „Podstawy klasyfikacji zeotropów i azeotropów i wpływ tworzenia się mieszanin azeotropowych na przebieg destylacji smoły węglowej“.
2. Inż. R. Szczepanik na temat: „Wzrost pojedynczych kryształów oraz znaczenie tego procesu dla wydzielania naftalenu w skali technicznej“
3. Inż. R. Szczepanik na temat: „Destylacja w laboratorium i technice“.