

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK XI (34)

NR 7

LIPIEC 1955

Treść

	Str.		
Od redakcji	327	Z. Kwapniewski — Termofosfat magnezowy jako rów- nowoczesne źródło fosforu i magnezu dla roślin . . .	366
B. Rumiński — O pełne osiągnięcia w kosztach i asor- tymentach	328	M. J. Hetman — Taśmy przenośnikowe z polichlorku winyłu dla przemysłu węglowego	370
K. Akerman i P. Hoffmann — Dziesięciolecie polskiego przemysłu nawozów fosforowych	331	Z. Eckstein i J. Nadolski — Próby półtechniczne otrzy- mywania alkoholu alilowego	371
A. Lach — Dorobek przemysłu barwnikarskiego w okre- sie dziesięciolecia	334	L. Grzelewski i S. Ciborowski — Oznaczanie benzenu, toluenu i ksylenów w ich mieszaninie	375
Z. Klonowski — Polski przemysł farb i lakierów w ostatnim dziesięcioleciu	336	K. Bolewski i W. Łoginow — Zastosowanie kondukto- metrii w rozdzielczej chromatografii bibułowej . . .	380
K. Barański — Niektóre problemy surowcowe i eko- nomiczne produkcji olefin gazowych dla syntezy chemicznej	340	A. Swinarski i M. Czakis — Oznaczanie rozpuszczalno- ści niektórych rodanortęcianów	384
R. Dobrowolski — Problem syntyny w Polsce	343	Z. Dudziński — Nowa metoda pracy Dąbrowy-Wrony „Od laboranta do aparaturowego”	386
A. Pilc — Niebezpieczeństwo wybuchów mieszanin pal- nych par i gazów z powietrzem, Cz. II	357	NORMY MPCHEM	388
A. Pilc — Niebezpieczeństwo wybuchów mieszanin pal- nych par i gazów z powietrzem, Cz. III	359	ZE ŚWIATA	389
K. Akerman i inni — Doświadczalna produkcja 1000 ton termofosfatu magnezowego topionego	364	KRONIKA	389
		PRZEGŁĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII	



ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA NAUKOWO-
TECHNICZNEGO INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

От редакции	327
В. Руминский — О полное достижение в расходах и ассортиментах	328
К. Акерман и П. Хофман — Десятилетие промышленности фосфорных удобрений в Польше	331
Г. Конар — Десятилетие фармацевтической промышленности	334
А. Лях — Достижения промышленности красителей в периоде десятилетия	336
С. Клёновский — Польская лакокрасочная промышленность в периоде последнего десятилетия	340
К. Баранский — Некоторые сырьевые и экономические проблемы газообразных олефинов для химического синтеза	343
Р. Добровольский — Проблема синтина в Польше	347
А. Пильц — Опасность взрывов смесей горючих паров и газов с воздухом II	357
А. Пильц — Опасность взрывов смесей горючих паров и газов с воздухом III	359
К. Акерман и другие — Экспериментальная продукция 1000 тон плавленного магниевого термофосфата	364
З. Квапневский — Магний термофосфат как одновременный источник фосфора и магния	366
М. И. Гетман — Транспортные ленты из поливинил хлорида для угольной промышленности	370
С. Экштайн и Я. Надольский — Попытка получения алилового спирта в политехническом масштабе	371
Л. Гжелевский и С. Циборовский — Определение бензола, толуола и ксилолов в их смеси	375
К. Болевский и В. Логинов — Применение кондуктометрии к распределительной хроматографии на бумаге	380
А. Свинарский и М. Чакис — Определение растворимости некоторых родантурных солей	384
З. Дудзиньский — Новый метод труда Домбровы-Вроны	386
НОРМЫ МИНИСТЕРСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	388
ЗА РУБЕЖОМ	389
ХРОНИКА	389

БИБЛИОГРАФИЯ

Editorial	327
Towards Full Attainment in Costs and Assortments — by B. Rumiński	328
Ten Years of Polish Industry of Phosphorous Fertilisers — by K. Akerman and P. Hoffmann	331
Ten Years of Polish Pharmaceutical Industry — by H. Konar	334
Ten Years of Polish Dyestuff Industry — by A. Lach	336
Polish Industry of Dyes and Lacquers During Last Ten Years — by Z. Klonowski	340
Some Economical and Material Problems in Production of Gaseous Olefines for Chemical Synthesis — by K. Barański	343
Problem of Synthine in Poland — by R. Dobrowolski	347
The Danger of Explosion of Inflammable Mixtures of Vapours and Gases with Air, Part II — by A. Pilc	357
The Danger of Explosion of Inflammable Mixtures of Vapours and Gases with Air, Part. III — by A. Pilc	359
Experimental Production of 1000 Ton of Melted Magnesium Thermophosphate — by K. Akerman et al	364
Magnesium Thermophosphate as a Simultaneous Source of Phosphorus and Magnesium for Plants — by Z. Kwapniowski	366
Conveyor Belts of Polyvinyl Chloride for Coal Industry — by M. J. Hetman	370
Experiments on Pilot Plant Preparation of Allyl Alcohol — by Z. Eckstein and J. Nadolski	371
Determination of Benzene, Toluene and Xylenes in Their Mixture — by L. Grzelewski and S. Ciborowski	375
Application of Conductometric Analysis in Paper Chromatography — by K. Bolewski and W. Łoginow	380
Determination of Solubility of Some Mercury Thiocyanates — by A. Swinarski and M. Czakis	384
A New Method of Dąbrowa-Wrona — by Z. Dudziński	386
STANDARDS OF THE MINISTRY OF CHEMICAL INDUSTRY	388
FROM THE WORLD	389
CHRONICLE	389

BIBLIOGRAPHY

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, inż. Borucki Tadeusz, inż. Miernik Stanisław, prof. Świętosławski Wojciech, prof. Urbański Tadeusz, inż. Zieliński Wacław, inż. Głowacka Maria, inż. Szatański Bolesław

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Foksal 18, tel. 6.85.84. Redaktor Naczelny inż. F. Wajnógot
Administracja, Warszawa, ul. Czackiego 3/5, tel. 6.74.61.

WARUNKI PRENUMERATY

Prenumerata normalna

Kwartalna	27,—
Półroczna	54,—
Roczna	108,—

Zgłoszenia przyjmują wyłącznie urzędy pocztowe oraz listonosze wiejszy i miejszy. Termin zgłaszania prenumeraty upływa z dniem 10 każdego miesiąca poprzedzającego okres prenumeraty.

Prenumerata ulgowa

(1/2 ceny prenum. norm.)

Z prenumeraty ulgowej mogą korzystać członkowie stowarzyszeń technicznych NOT, członkowie klubów racjonalizacji i techniki oraz studenci szkół wyższych. Zgłoszenia (tylko zbiorowe) przez oddziały wojewódzkie NOT oraz koła naukowe studentów przyjmuje PPK „Ruch”, Warszawa, ul. Srebrna 12 Centralna Ekspedycja, po uprzednim wpłaceniu należności na konto PKO Nr 1-14000/110.

Pojedyncze zeszyty „Przemysłu Chemicznego” można nabywać jedynie w Wydziale Zbytu Czasopism Technicznych NOT W-wa, Czackiego 3/5. Zakupu można dokonać osobiście względnie przesyłką pocztową po uprzednim wpłaceniu należności (za zeszyt i koszty przesyłki) na konto PKO W-wa, 1-21338/113, z wyszczególnieniem opłaconych zeszytów. Cena pojedynczego numeru zł 9,— porto zł 0,45.

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

Nakł. 3.050 egz. Obj. ark. druk. 4,25. Pap. druk. sat. kl. V, 60 g. 86 × 122.
 Oddano do składania 12.V.55. Podpisano do druku 16.VII.55. Druk ukończono 20.VII.55.
 Drukarnia im. Rewolucji Październikowej, Warszawa. Zam. 607c/55. B-6-6078.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROK XI (34)

LIPIEC 1955

Nr 7

Od redakcji

Obchodzimy dziesiątą rocznicę niepodległości Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej. Mamy za sobą 10 lat twórczej działalności, wyťažonej pracy — okres w dziejach narodu niewielki lecz bardzo znamienity dla dalszego rozwoju naszego kraju. Postaramy się więc w związku z tym spojrzeć na rezultaty pracy — robotników, inżynierów i techników przemysłu chemicznego. Ocenimy wyniki i pomyślimy o jutrze. Wskazane to jest tym bardziej, że rok bieżący zamyka wielką kartę planu 6-letniego, a otwiera szeroką perspektywę następnego 5-lecia.

Wartość produkcji przemysłu chemicznego Polski przedwrześniowej wynosiła wg przybliżonej oceny około 1% światowej produkcji chemicznej. Na wartość tę składała się przede wszystkim produkcja takich artykułów, jak: produkcja azotowa (54 tys. ton w N_2), nawozy fosforowe (43 tys. ton w P_2O_5), jedwab i włókna sztuczne (10 tys. ton), kwas siarkowy (196 tys. ton), barwniki (2 tys. ton), soda kalcynowana (80 tys. ton), smoła węglowa (150 tys. ton) itp.

Łącznie w przemyśle chemicznym zatrudnionych było około 30 tysięcy robotników. Istniało 10 zakładów zatrudniających od 500 do 1000 i 7 zatrudniających powyżej 1000 robotników, reszta miała charakter większych zakładów przetwórczych. Na tle drobnych prób inwestycyjnych jedynym poważnym wysiłkiem w tym zakresie w latach międzywojennych była fabryka związków azotowych w Tarnowie. Większość zakładów było podporządkowane kartelom i kierowane przez obce ośrodki dyspozycyjne. Polityka obcego kapitału nakreślała kierunki rozwojowe przemysłu chemicznego.

Z Polski wywożono surowce chemiczne zamiast je przerabiać i uszlachetniać na miejscu, a sprowadzano gotowe wyroby i półprodukty po nieproporcjonalnie wyższych cenach.

Zacofanie polskiego przemysłu chemicznego charakteryzuje chociażby fakt, że, mimo posiadanych bogactw węglowych, przeróbka węgla na drodze chemicznej wynosiła tylko około 10% wydobycia węgla, podczas gdy w innych uprzemysłowionych krajach wskaźnik ten przekraczał 20%.

Oceniając okres międzywojenny można stwierdzić, że rozwój przemysłu chemicznego znacznie odbiegał od rozwoju innych gałęzi gospodarki, nie znajdował się w żadnym stosunku do rzeczywistych możliwości rozwojowych i nie zabezpieczał w żadnym stopniu istotnych potrzeb kraju.

W okresie okupacji Niemcy hitlerowskie zmuszone sytuacją wojenną wybudowały kilka dużych obiektów chemicznych dla potrzeb przemysłu zbrojeniowego (paliwa płynne, kauczuk syntetyczny, metanol syntetyczny, gazy bojowe itp.). Stare zakłady natomiast intensywnie były eksploatowane, tak, że ulegały stopniowej dewastacji.

W roku 1944, kiedy widmo klęski militarnej stało przed hitleryzmem, duża część zakładów chemicznych została splądrowana, a ich majątek stały wywieziony w głąb Rzeszy. Niezależnie od tego znaczna część zakładów została zniszczona wskutek działań wojennych.

Po klęsce Niemiec hitlerowskich i w wyniku głębokich przeobrażeń społecznych w naszym kraju, które doprowadziły do zrzucenia jarzma zagranicznego i rodzimego kapitału, przed całą gospodarką a w tej liczbie i przed polskim przemysłem chemicznym stanęły nowe wspaniałe perspektywy rozwoju.

W pierwszych dwóch latach wyťažonej pracy uruchomiono 80% zakładów, które pozwoliły osiągnąć wysokość produkcji równą poziomowi przedwojnemu.

W latach 1947—1949 dalsza odbudowa przemysłu chemicznego objęta została 3-letnim Planem Odbudowy Gospodarczej. Plan 3-letni postawił przed przemysłem chemicznym zadanie

odbudowy zniszczeń wojennych oraz przekroczenie przedwojennego poziomu produkcji w szeregu najważniejszych artykułów chemicznych.

Zadania te wykonano przedterminowo. Poziom produkcji przemysłowej wzrósł przeszło dwukrotnie w porównaniu z poziomem przedwojennym.

Dalszy rozwój przemysłu chemicznego wytyczony został planem 6-letnim.

Plan 6-letni założył dla przemysłu chemicznego największe tempo wzrostu spośród wszystkich gałęzi gospodarki narodowej.

Najważniejsze zadania postawione przemysłowi chemicznemu w planie 6-letnim były następujące:

1. Intensywny rozwój produkcji nawozów sztucznych w celu stworzenia bazy materiałowej dla społecznej przebudowy wsi.
2. Rozwój produkcji surowców i półproduktów deficytowych w celu przekształcenia surowcowej gospodarki narodowej i oparcia jej o wyjściowe surowce krajowe.
3. Rozwój produkcji artykułów konsumpcyjnych w celu zaspokojenia rosnących potrzeb ludności.

W wyniku dużego wysiłku przemysł chemiczny osiągnął w planie 6-letnim 3,5-krotny wzrost w stosunku do wysokości produkcji w 1949 r. Roczna dynamika wzrostu w okresie 6-latk wahała się w granicach od 14 do 32%, średnio 24%. Obrazuje to poniższa tabela.

1949	1950	1951	1952	1953	1954	1955
	1949	1950	1951	1952	1953	1954
100%	132%	131%	126%	118%	117%	114%

W ujęciu branżowym dynamika wzrostu poszczególnych gałęzi przemysłu chemicznego przedstawiała się następująco:

Procentowy wskaźnik wzrostu
produkcji w roku 1955
w stosunku do roku 1949

Przemysł Nieorganiczny	180
Przemysł Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych	232
Przemysł Syntezy Chemicznej	276
Przemysł Barwników i Półproduktów	347
Przemysł Włókien Sztucznych	217
Przemysł Gumowy	329
Przemysł Mat. Górniczych	202
Przemysł Farmaceutyczny	735
Przemysł Tworzyw Sztucznych	1230
Przemysł Farb i Lakierów	434
Przemysł Gazów Technicznych	223

Z tabeli widać, że największą dynamikę wzrostu wykazały przemysły zaliczane do tak zwanej „Chemii lekkiej” (farmacja, tworzywa, farby i lakiery). Za mała natomiast była dynamika wzrostu „Chemii ciężkiej” (syntezy, nieorganiki, włókien, kwasu siarkowego). Mało uwagi poświęcono również wykorzystaniu krajowych złóż surowców mineralnych (fosforyty, piryty, baryt), na co dobitnie zwróciło uwagę III Plenum PZPR.

Do poważnych osiągnięć planu 6-letniego należy zaliczyć przede wszystkim uruchomienie takich obiektów produkcyjnych jak: nawozów azotowych w Kędzierzynie, kwasu siarkowego w Wizowie, włókien sztucznych w Jeleniej Górze, fenolu, karbidu, półkoks, kwasu octowego w Oświęcimiu, fenolu, formaliny, garbników, betanaftolu w Rokicie, penicyliny w Tarchominie, sulfamidów w Starogardzie, barw-

ników kadziowych w Borucie, azotoksu w Jaworznie, opon gumowych w Dębicy.

Równocześnie rozbudowano i zmodernizowano stare zakłady, co pozwoliło na znaczny wzrost ich zdolności produkcyjnych oraz zapewniło lepsze warunki bezpieczeństwa i higieny pracy. Przebudowa i modernizacja przemysłu kwasu siarkowego pozwoliła zwiększyć produkcję dwukrotnie; rozbudowa i modernizacja przemysłu nawozów azotowych pozwoliła osiągnąć produkcję w Zakładach Azotowych im. Findera w Chorzowie przeszło 2-krotną, a w Zakładach Azotowych im. F. Dzierżyńskiego — przeszło 3-krotnie większą; rozbudowa Zakładów Sodowych w Krakowie i Mławach umożliwiła osiągnąć produkcję 2-krotnie większą itp.

Dynamikę wzrostu dla najważniejszych artykułów chemicznych w planie 6-letnim charakteryzuje poniższe zestawienie:

Artykuł	Procentowy wskaźnik wzrostu produkcji w roku 1955 w stosunku do roku 1949
Nawozy azotowe w N_2	220
Nawozy fosforowe w P_2O_5	176
Kwas siarkowy	234
Soda kalcynowana	163
Chlor	200
Barwniki ogółem	160
Przędza sztucznego jedwabiu	166
Włókna cięte	260
Farby i lakiery	370
Trakcja kołowa	300
Obuwie gumowe	240

W wyniku konsekwentnej realizacji zadań planu 6-letniego tempo wzrostu polskiego przemysłu chemicznego było dwukrotnie większe od tempa wzrostu światowej produkcji chemicznej (wg wartości). W rezultacie tego znaleźliśmy się w rzędzie krajów o poważnym przemyśle chemicznym wyprzedzając między innymi takie uprzemysłowione kraje jak Szwecja, Belgia, Holandia i inne.

Rok 1955 oznacza w życiu polityczno-gospodarczym Polski Ludowej zakończenie realizacji zadań planu 6-letniego i start

do nowego etapu rozwojowego, jakie wyznaczy w latach 1955—60 plan 5-letni.

Tak jak i w poprzednich planach długofalowych, w latach 1955—60, przemysł chemiczny w całokształcie rozwoju gospodarki narodowej ma poważny udział i odpowiedzialne zadanie.

Do nich należy przede wszystkim kontynuowanie linii rozwojowych przyjętych w planie 6-letnim, a więc:

- 1) Współudział w socjalistycznej przebudowie rolnictwa drogą zaopatrzenia w coraz większe ilości nawozów sztucznych i środków ochrony roślin.
- 2) Stworzenie bazy surowców i półproduktów dla rozwoju innych gałęzi przemysłów (barwniki, garbniki, materiały wybuchowe, gazy techniczne itp.).
- 3) Coraz większy udział w zaspokojeniu rosnących potrzeb mas pracujących poprzez wydátne zwiększenie produkcji tworzyw sztucznych, włókien sztucznych i syntetycznych, farb i lakierów itp.
- 4) Zaspokojenie potrzeb kraju w leki.
- 5) Intensyfikacja polskiego eksportu artykułów chemicznych.

W związku z ogromną rolą przemysłu chemicznego w rozwoju współczesnej techniki, kultury materialnej społeczeństwa, w podniesieniu stopy życiowej ludności wstępne założenia planu 5-letniego przewidują dalszy dwukrotny wzrost przemysłu chemicznego w naszym kraju.

Podstawę jego rozwoju stanowić będzie podobnie jak w okresie poprzednim węgiel i sól a poza tym niewykorzystane dotąd w pełni krajowe zasoby pirytów, fosforytów, soli potasowych i nowoodkrytych złóż siarki.

Do planu 5-letniego przystąpimy bogatsi o 10-letnie doświadczenie zdobyte w trudnej walce przebudowy podstaw przemysłu chemicznego z wielotysięczną kadrą wykwalifikowanych robotników, inżynierów i techników i młodych naukowców oraz pełni ofiarności i zapału, które rodzą się z przekonania, że budując Wielkie Jutro Polskiej Chemii wzmacniamy równocześnie potencjał gospodarczy i obronny naszego socjalistycznego kraju.

O pełne osiągnięcia w kosztach i asortymentach*)

66.013(438)

B. Rumiński

Budowa socjalizmu rozwija się przede wszystkim na froncie produkcji i na froncie współzawodnictwa pracy

III Plenum wskazało na konieczność dokonania przełomu w naszych metodach pracy. Musimy osiągnąć więcej inicjatywy i samodzielności, wszechstronny rozwój demokracji wewnętrznej, przestrzeganie zasad kolegalności, rozwój krytyki i samokrytyki. Każdy członek Partii i każdy obywatel winien ugruntować w sobie świadomość, że jest odpowiedzialny za Państwo Ludowe i jego dalszy rozwój. Tylko bowiem w oparciu o to przekonanie można walczyć z wąskim praktycyzmem i objawami oderwania od mas, z przejawami zarządzania.

Z całą siłą została podkreślona zasada, że budowa socjalizmu rozstrzyga się przede wszystkim na froncie produkcji, na froncie współzawodnictwa w walce o wydajność pracy, o oszczędność materiałów, o obniżkę kosztów własnych.

Miniony rok 1954 był w naszym przemyśle okresem wyjątkowej pracy o pełne wykonanie planu. Przemysł chemiczny wykonał plan produkcji według wartości w 103,7%. W pierwszym kwartale bieżącego roku plan został wykonany w 105%. Wartość produkcji wzrosła w 1954 r. w stosunku do 1953 r. o 18%, a w pierwszym kwartale roku bieżącego w stosunku do tegoż okresu ubiegłego roku o 20%. Jaskrawym przejawem poprawy jest spadek ilości awarii.

Osiągnęliśmy także pewną poprawę w dziedzinie obniżki kosztów własnych. Ministerstwo Przemysłu Chemicznego wy-

dało w omawianym okresie ostrą walkę objawom marnotrawstwa, zwłaszcza w dziedzinie surowców i materiałów. Przeprowadzone narady techniczno-ekonomiczne oddziaływały mobilizując na załogi, które podjęły nieprzerwaną akcję o obniżkę kosztów własnych. Wyniki tej działalności były szczególnie widoczne w ciągu drugiego i trzeciego kwartału. Poważną rolę odegrał przy tym personel inżynieryjno-techniczny. Oddział tu również skutecznie nowy regulamin płac i premie za obniżkę kosztów.

Osiągnięcia te nie były dziełem przypadku, lecz wynikiem planowej zorganizowanej pracy załóg i personelu inżynieryjno-technicznego, kierownictwa przemysłu, które wiele trudu włożyło w uporządkowanie, opanowanie i zabezpieczenie wykonania planów produkcyjnych. Prace te trzeba będzie z całą siłą i energią kontynuować także w roku bieżącym.

Wykorzystanie istniejących rezerw produkcyjnych, pełne asortymentowo wykonanie planu produkcyjnego oraz obniżki kosztów własnych — oto główne zadania, wokół których należy organizować załogi w roku 1955.

Korzystna sytuacja produkcyjna stwarza korzystne warunki do pełnego asortymentowego wykonania planu we wszystkich zakładach

Przeglądając możliwości i środki poszczególnych przemysłów trzeba stwierdzić, że istnieją poważne szanse przekroczenia zadań planowych. W przemyśle syntezy chemicznej stwierdzamy z dumą, że wyniki produkcji osiągane w Kędzierzynie po roku pracy są trzykrotnie większe niż w przedwojennych Mościcach. Wiemy również, że już obecnie osiągamy produkcję 175 t na dobę, podczas gdy planowaliśmy

*) Główne fragmenty przemówienia na Naradzie Aktywu Gospodarczego Przemysłu Chemicznego w dniu 26 kwietnia 1955 r.

osiągnięcie 160 t dopiero w drugim kwartale. Podobnie przedstawia się sprawa rezerw w Chorzowie i Tarnowie. Można przewidywać już obecnie, że w produkcji amoniaku będzie można osiągnąć nadwyżkę około 3000 t, czyli dać dodatkowo około 12 tys. t. saletraku. Pomyślnie przeprowadzony rozruch w Oświęcimiu stwarza możliwość wyprodukowania ponad plan 3 do 4 tys. t. karbidu, z przeznaczeniem na azotniak, kwas octowy i eksport.

Pomyślna rekonstrukcja ciągów produkcyjnych w Jeleniej Górze oraz usprawnienia organizacyjno-techniczne w Szczecinie pozwolą przemysłowi włókien sztucznych wykonać ponadplanowo około 700 t włókna ciętego.

Drogą pełnego wykorzystania czasu kalendarzowego przez ograniczenia luzów w przemyśle barwników i gumowym możemy uzyskać pełną zdolność produkcyjną. Zapewni to zaopatrzenie kraju w szereg deficytowych artykułów.

Lepsze wykorzystanie istniejącej aparatury pozwoli przemysłowi kwasu siarkowego na wyprodukowanie ponad plan co najmniej 10 tys. t kwasu siarkowego. Co najmniej część tej nadwyżki będzie można przeznaczyć na nawozy, jeżeli pozwoli na to sytuacja na odcinku surowców fosforowych.

Zachowując rytmikę produkcji w Krakowie i Mławach, będzie można wyprodukować ponad plan roczny 3 tys. t sody kaustycznej.

Istnieje jeszcze wiele realnych możliwości uzyskania ponadplanowej produkcji szeregu ważnych deficytowych artykułów, jak urotropina, kwas octowy, boraks, penicylina, chloromycyna, witaminy C, B₁, salicylany, barwniki, sadza, litopon, garbniki syntetyczne, folie obrusowe, tkaniny galanterijne itp.

Uzyskanie przytoczonych wyników nie jest bynajmniej łatwe. Dodatkowe zadania wymagają dodatkowej mobilizacji. Wszędzie zatem gdzie już ujawniono rezerwy trzeba przyjąć w planach kwartalnych dodatkowe zadania. Zostały w tym względzie wydane zalecenia ogórne.

Pomyślne ogólne wyniki uzyskane na odcinku produkcji powinny oddziaływać mobilizująco na doprowadzenie do ustalonego poziomu zagadnień asortymentu. W pierwszym kwartale w stosunku do planu (NPG) na 134 wyroby kluczowe wykonano tylko 94 pozycje czyli 70,5%.

Z d e c y d o w a n i e w a l c z y ć o o b n i ż k ę k o s z t ó w w ł a s n y c h

Przemysł chemiczny ma w roku bieżącym obniżyć koszty własne o 2,4% w stosunku do roku ubiegłego. W tym globalnym wskaźniku zostały ujęte zadania obniżki poszczególnych przemysłów, która dla nawozów azotowych wynosi 15%, stee-lonu 16,5%, penicyliny 12%, włókien sztucznych 9,7%, nawozów fosforowych 3,7%, sody 3,2%.

Oszczędność, jaka ma być uzyskana przez przedsiębiorstwa podległe Ministerstwu Przemysłu Chemicznego, wyraża się kwotą 265 mln. zł 75% całej tej kwoty ma wygospodarować 12 kluczowych zakładów, do których wliczamy: Sodę Kraków, Wizów, Zakłady Chemiczne Azot, Borutę, Krakowskie Zakłady Farmaceutyczne, Zakłady Tworzyw Sztucznych w Gliwicach i Pustkowie.

Stopień przygotowania do realizacji tych zadań mamy obecnie niewątpliwie korzystniejszy niż w roku ubiegłym, w którym niedobór wyniósł 50 mln zł. W pierwszym kwartale obniżono koszty własne o 65 mln, czyli osiągnęliśmy równo 1/4 zadań rocznych. Wynik ten nie powinien przesłaniać nam faktu, że istnieją oznaki mówiące o tym, że osiągnięcie równomierności na tym odcinku jest jeszcze odległe. Pomimo przytoczonej poprawy musimy sobie powiedzieć, że istnieją braki i słabości w naszej pracy, które trzeba radykalnie usunąć.

Należą do nich: słaba podbudowa techniczna programu walki o wykonanie zadań obniżki kosztów, przekraczanie zużycia materiałów i surowców oraz łamanie dyscypliny finansowej.

P r o g r a m w a l k i — p l a n t e c h n i c z n y o r a z o s z c z ę d n o ś ć m a t e r i a ł ó w i s u r o w c ó w

Realizacja planu technicznego powinna decydować o obniżce kosztów własnych. Nasze plany techniczne są jednak ubogie, mało konkretne, powstałe na zasadzie odgórnej przypadkowości i żywiołowości. Szczególnie jaskrawo ujawnił się ten fakt

przy opracowywaniu planów techniczno-przemysłowo-finansowych na rok 1955. W zakładach uważanych za kopalnie oszczędności, plan kosztów nie został podbudowany konkretnymi zamierzeniami techniczno-organizacyjnymi. Trzeba było użyć nacisku, aby uzyskać od zakładów podbudowę planu obniżki kosztów programem technicznym.

W rozwiązywaniu zadań decydujących o planie obniżki kosztów własnych dopomaga organizowanie narad partyjno-ekonomicznych. Przeprowadzono je w roku ubiegłym we wszystkich większych zakładach naszego przemysłu. Plan tych narad nie został w pełni wykorzystany, a wiele cennych i ważnych zamierzeń z punktu widzenia obniżki kosztów dotąd oczekuje realizacji. W roku bieżącym trzeba te zaniedbania usunąć.

Koszty materiałowe stanowią średnio 75% kosztów przemysłu chemicznego. Fakt ten obrazuje w dostatecznej mierze wagę zagadnienia. Trzeba stwierdzić, że mamy pewną poprawę na tym odcinku. Uporządkowano instrukcje technologiczne i ruchowe, normy i przepisy, wzmożono kontrole procesów. Ta wielka praca powinna wpłynąć decydująco na poprawę jakości techniki i ekonomiki naszego przemysłu. Niestety wpływ ten i wynikające stąd zmiany dokonują się niezmierne powoli.

W wielu gałęziach przemysłu sytuacja zużycia surowców przedstawia się groźnie. Dotyczy to w szczególności przemysłu kwasu siarkowego, syntezy chemicznej, nieorganiki i innych.

Przemysł kwasu siarkowego zużywa na 1 t 991 kg pirytu zamiast 973 kg. W ciągu roku spowodowało to stratę 3300 t siarki. Ilość ta wystarczałaby na wyprodukowanie 10 tys. t superfosfatu. Na skutek przekroczenia zużycia surowca fosforowego straciliśmy blisko 2 tys. t fosforytów. Łącznie ta gospodarka surowcowa pozbawiła nawozów fosforowych 200 tysięcy hektarów gruntów. Podobnie w przemyśle azotowym, na skutek przekraczania normy zużycia koksu na amoniak, pozbawiliśmy rolnictwo takiej ilości saletraku, która wystarczałaby również na zasilenie około 200 tys. ha gruntów.

Jaskrawy przykład marnotrawstwa surowców występuje w produkcji formaliny. W roku ubiegłym wskaźnik zużycia metanolu na formalinę wynosił 2 : 1. W pierwszym kwartale stosunek ten uległ pewnej poprawie. W NRD zużycie metanolu wynosi 1,36. W porównaniu do tego straty nasze wynikające z niewłaściwie rozwiązywanej technologii wyniosły w roku ubiegłym 1400 t formaliny o wartości 15 mln zł. Jest to przykład jak dalece możemy obniżyć koszty własne, jeśli osiągniemy normy zużycia krajów przodującej techniki.

Ważnym instrumentem w realizacji zadań planowych na odcinku kosztów jest przestrzeganie dyscypliny finansowej. W porównaniu do lat ubiegłych mamy tu do zanotowania również poważny postęp. Tym niemniej rewizje nasze wciąż stwierdzają poważne, a niekiedy karygodne uchybienia i marnotrawstwo mienia społecznego.

Największe niedociągnięcia występują w gospodarce magazynowej. W wielu zakładach mamy poważne manka, bądź też superaty, co świadczy o wielkich nieporządkach, o nierzetelnym przychodowaniu względnie rozchodowaniu surowców, materiałów i wyrobów. Dotyczy to przede wszystkim następujących zakładów: Tarchomina, Radomskiej Fabryki Farb, Superfosfatu Wrocław, ZRM Stalinogród, Przedsiębiorstwa remontowo-montażowego Gliwice, Gliwickich Zakładów ZBU, Zakładów „Azot”, Jaworzno, Pustkowa, Jeleniogórskich Zakładów Farmaceutycznych, Lubonia, Cieszyrna itp.

Na odcinku zapasów ponadnormatywnych, gospodarczo nie uzasadnionych, mamy w 1954 r. pewną poprawę. Jednakże dalej takie zapasy istnieją i domagają się likwidacji, zwłaszcza w przemyśle włókien sztucznych, farmaceutycznym i Centralnym Zarządzie Budowy Zakładów Chemicznych.

W roku 1955 musimy podjąć zdecydowaną walkę z przytoczonymi przejawami marnotrawstwa i przekraczania norm zużycia we wszystkich naszych zakładach.

W tym celu należy istniejący system premiowania wykorzystywać jako rzeczywisty instrument w walce o poprawę wyników ekonomicznych. Korzystać z niego powinni w głównej mierze pracownicy ruchu, inżynierowie i technicy. Trzeba również próbować rozszerzyć jego zasięg na robotników produkcyjnych, wprowadzając premiowanie parametrowe. W stosunku do naruszających dyscyplinę finansową należy stosować ostrą sankcję.

Rozpowszechniać nowe formy i kierunki współzawodnictwa

Na poprawę istniejącego stanu gospodarki naszych zakładów winny oddziaływać w bieżącym roku w sposób decydujący dwa czynniki.

1. Ulepszenie kierownictwa ruchem współzawodnictwa.
2. Ulepszenie metod kierowania przemysłem w ogóle.

Mobilizacja załóg w roku ubiegłym przyczyniła się poważnie do uzyskania pomyślnych wyników. Olbrzymią rolę odegrały i odgrywają w tym względzie zakładowe umowy zbiorowe oparte o techniczno-przemysłowe plany zakładów. W roku 1954 podpisało je 9 zakładów, obecnie mamy zawarte 32 takie umowy. Akcja przygotowawcza poprzedzająca podpisanie umów przyniosła olbrzymie ilości cennych wniosków dotyczących wykonania dodatkowej produkcji i wygospodarowania dodatkowej obniżki kosztów własnych. W ubiegłym roku dodatkowa produkcja, uzyskana w wyniku zawierania umów zbiorowych, wyniosła około 50 mln zł w cenach niezmienionych. Z nadwyżką wykonano również zobowiązania w zakresie obniżki kosztów.

Powyższe osiągnięcia załóg, uzyskane drogą realizacji umów, mocno kontrastują z wykonaniem zobowiązań umownych ze strony kierownictwa zakładów w zakresie poprawy warunków bhp oraz warunków socjalno-bytowych. Dotyczy to wszystkich zakładów, które w roku ubiegłym podpisały umowy zbiorowe. Mamy pewność, że zobowiązania tegorocznych umów zbiorowych będą obustronnie w całej pełni dotrzymane.

Podstawowym czynnikiem, który niezależnie od umów zbiorowych oddziałuje poważnie na aktywizację załóg, były konferencje partyjno-ekonomiczne, przeprowadzone w 107 zakładach przemysłowych i 17 placówkach zbytu. W oparciu o te 2 mobilizujące czynniki rozwinął się masowy ruch współzawodnictwa pracy oraz stosowanie i upowszechnianie przodujących metod pracy.

Wykształciły się nowe formy i kierunki współzawodnictwa, wyrosli nowi ludzie przodujący w pracy. W przemysłach kwasu siarkowego, syntezy chemicznej, włókien sztucznych i gumowym wprowadzono następujące formy współzawodnictwa: 1. o tytuł najlepszego w zawodzie lub najlepszego zespołu, brygady względnie oddziału, 2. o oszczędną gospodarkę surowcem, 3. o poprawę jakości produkcji, 4. o skrócenie planowych remontów. Działalność ta przyniosła szereg cennych efektów gospodarce narodowej i oddziaływała na duże ożywienie w całej chemii.

Zrodziły się nowe metody pracy. Antoni Piekieleń, pierwszy piecowy z Lublina, jest inicjatorem metody polegającej na cyklicznym dozorcze aparatury i procesu technologicznego. Metodę tę przeniesiono do pozostałych zakładów przemysłu kwasu siarkowego.

W Chodakowskich Zakładach cewiarka wydziału włókienniczego Halina Abka rzuciła hasło: „Na mojej maszynie nie ma stojącego punktu”. Dziś metodą Haliny Abki pracuje blisko 500 pracowników zakładu.

W podobnej atmosferze zrodziła się w ZA Tarnów typowa i najbardziej właściwa dla aparaturowych procesów przemysłu chemicznego metoda Wrony i Dąbrowy, polegająca na ścisłej współpracy laboranta z aparaturowym. Inicjatywa ta w wyniku długookresowej pracy została przeniesiona na inne wydziały zakładów w Tarnowie i jest przejmowana przez inne zakłady przemysłu chemicznego.

Mimo niewątpliwych sukcesów, mamy na tym odcinku również braki. Należą do nich: 1. brak kontroli wykonania podjętych zobowiązań, 2. brak współpracy kierownictwa zakładów z radami zakładowymi i podstawowymi organizacjami partyjnymi, 3. niedostateczna pomoc ze strony jednostek nadrzędnych i instancji związkowych. Nie są to jedyne błędy i dlatego musimy stwierdzić, że kierowanie ruchem współzawodnictwa i opieką nad nim oraz nad stosowaniem i rozpowszechnianiem nowych metod pracy były w przemyśle chemicznym niedostateczne.

Podnieść styl i metody pracy kierownictwa przemysłu

Brakowało nam właściwego nadzoru i kierowania ze strony ministerstwa. Nic zatem dziwnego, że dyrektorzy i personel inżynierijno-techniczny wielu naszych zakładów nie potrafili stworzyć warunków dla rozwoju współzawodnictwa i nowatorstwa. Poważnym hamulcem był ponadto brak sprecyzowanych wytycznych w tym zakresie.

Błędy te zostały częściowo wyrównane. W dniu 13 kwietnia 1955 r. zostały podpisane przez Ministra Przemysłu Chemicznego i Przewodniczącego Zarządu Głównego ZZPPChem wytyczne w sprawie rozwoju socjalistycznego współzawodnictwa pracy w roku 1955. Stwierdzają one, że podstawę rozwoju współzawodnictwa powinny stanowić: 1. umowy zbiorowe, 2. akty długofalowych zobowiązań, 3. uchwały konferencji partyjno-ekonomicznych.

Sprawy współzawodnictwa powinny być przedmiotem troski całej załogi i dlatego co miesiąc należy organizować narady dla kontroli wykonania zobowiązań i podejmowania nowych. W podsumowaniach tych powinni być wymienieni nie tylko najlepsi robotnicy, ale również najlepsi pracownicy inżynierijno-techniczni. Należy ich też w większym stopniu uwzględniać przy nagradzaniu Odznaką Przodownika Pracy.

Na podstawie dotychczasowej praktyki należy stwierdzić, że przeprowadzanie współzawodnictwa międzyzakładowego o najlepszy zakład danej branży i najlepszy w przemyśle stanowi poważny czynnik mobilizujący.

Uchwała Kolegium Ministerstwa w sprawie upowszechnienia przodujących metod pracy, podjęta w dniu 26 marca 1955 r. w ZA Tarnów, nałożyła obowiązek na centralne zarządy i zakłady opracowania planów prowadzenia i upowszechniania metod pracy nowatorów.

Zagadnienia właściwego kierowania przemysłem pod względem stylu pracy i stosowanych metod zostały silnie zaakcentowane w uchwałach Partii i Rządu. Realizacja powyższych w tych sprawach postanowień na szczelbu Resortu doprowadziła do czynnego włączania się Podstawowej Organizacji Partyjnej i postawienia na porządku dziennym sprawy usprawnienia działalności centrali Ministerstwa. Stwierdzono przy tym samokrytycznie, że dotychczasowy wkład organizacji partyjnej był nikły. Nie pomagano w należyтым stopniu w pokonywaniu trudności w pracy zawodowej. Dlatego Podstawowa Organizacja Partyjna postanowiła wzmocnić odpowiedzialność grupowych i kolektywu partyjnego za poziom pracy zawodowej i politycznej w poszczególnych departamentach. Jednocześnie postanowiono: 1. spowodować zwiększenie samodzielności w pracy poszczególnych departamentów i zwiększenie odpowiedzialności dyrektorów za dobre i sprężyste kierownictwo, 2. podnieść poziom i rozszerzyć doszkalanie zawodowe i ideologiczne w celu podniesienia odpowiedzialności za wykonane zadania, 3. utrzymać ściślejszą łączność i współpracę organizacji partyjnej z kierownictwem resortu.

Zapoczątkowana w ten sposób działalność przybiera coraz bardziej na sile. W ślad za resortem podążają centralne zarządy i zakłady. Rozwijając tę działalność, resort zwołał naradę szeregu towarzyszy i dyrektorów celem omówienia braków i niedociągnięć w stylu pracy kierownictwa MPChem. Uznano przy tym konieczność przyznania dyrektorom centralnych zarządów i zakładów większych uprawnień, większej swobody działania, gdyż są one nieodzowne dla należytego kierowania powierzonymi im odcinkami pracy. Uznano za szkodliwe włączanie się centrali Ministerstwa do działalności operatywnej.

Szczególnie rażące jest dublowanie prac inspektorów centralnych zarządów przez inspektorów Ministerstwa, co miało miejsce na wielu odcinkach pracy. Brak koordynacji działalności departamentów powoduje wydawanie równoległych dyspozycji w tych samych sprawach, przy czym niekiedy jedne dyspozycje znoszą drugie wydane w tej samej sprawie.

Wreszcie pozostała nieustannie aktualna obrona przed zalewem biurokracji. Chodzi o zmniejszenie ilości sprawozdań, ograniczenie sprawozdań pokontrolnych do koniecznych rozmiarów i realnych poleceń, opanowanie „plagi komisji” i zbyt częstego wzywania pracowników.

Analiza naszych braków i niedociągnięć prowadzi do ustalenia różnych przyczyn. Chcąc ten stan uzdrowić, Ministerstwo uznało za konieczne zrewidować plany narad i wyjazdów kierownictwa resortów, dyrektorów centralnych zarządów, departamentów i instytutów. W związku z tym wydano zarządzenie o odnośnie lepszego rozeznania sytuacji przemysłu przez kierownictwo resortu na drodze stałego bliskiego kontaktu branżowych podsekretarzy stanu z zakładami. Wynika stąd możliwość udzielenia w razie potrzeby szybszej i bardziej skutecznej pomocy.

Zagadnieniom organizacji pracy będzie poświęcone dużo uwagi. Wkrótce zajmie się tymi sprawami ponownie Rada Ministrów. Trzeba aby niezależnie od normalnej pracy na tym

odcinku wysunięto wnioski zakładów i centralnych zarządów odnośnie: 1. usprawnienia organizacji pracy w MPChem, a w szczególności likwidacji przerosłów administracji, 2. rozszerzenia kompetencji centralnych zarządów, 3. wzmocnienia stanowiska dyrektora zakładu. Taka wspólnie prowadzona uporczywa działalność powinna po pewnym czasie doprowadzić do poprawy na tym trudnym odcinku.

Aby Polska stała się naprawdę krajem węgla i chemii

Na zakończenie trzeba wspomnieć o przygotowaniu planu 5-letniego, który za kilka miesięcy wejdzie w życie.

Trzeba z ambicją, rozmachem i trzeźwością podejść do opracowania nowej 5-latki.

Nasz plan musi być ambitny. Trzeba widzieć w chemii daleko i szeroko. Nie 5 a 10 lat naprzód. Widzieć zainteresowanie i potrzeby nie tylko naszego kraju, ale również i innych krajów. Trzeba widzieć eksport i import. Widzieć surowce i towary. Nowe kopalnie siarki i dalszą rozbudowę Dworów. Nowe kopalnie soli potasowych i potężną produkcję syntezy

organicznej. Rozwiązanie trudnych warunków eksploatacji i przerobu fosforytów. Nowe fabryki włókien sztucznych i syntetycznych, plastików itp.

Trzeba w nowym planie 5 lat widzieć nowy, potężny zryw do szybkiego podniesienia polskiej chemii na wyżyny światowej techniki. Tak napewno musi być i tak trzeba planować. Chemicy to inżynierowie i naukowcy. Chemicy to światoburcy.

Ale patrząc tak winniśmy pamiętać, że ci światoburcy zwyciężają, których poglądy nie są oderwane od warunków, w których je realizują. Trzeba pamiętać, że w Polsce realizuje się dopiero drugą pięciolatkę. Trzeba pamiętać o naszych ogólnych warunkach i proporcjach rozwoju gospodarczego. W tym sensie jesteśmy zobowiązani wszyscy do niesłuchanie wnikliwego opracowania i zabezpieczenia planu 5-letniego, aby nie było w nim żadnych niejasności i braków. Aby maksymalnie wykorzystać możliwości surowcowe naszego kraju i przynieść największe efekty gospodarcze.

Aby jak najszybciej i najmocniej przybliżyć tę chwilę, kiedy Polska stanie się naprawdę krajem węgla i chemii.

Dziesięciolecie polskiego przemysłu nawozów fosforowych

K. Akerman i P. Hoffmann

631.85

Instytut Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych

W Polsce przedwrześniowej olbrzymia ilość karłowatych gospodarstw, z trudem zaspokajających minimalne potrzeby biedniackiej rodziny, z drugiej strony natomiast olbrzymie latyfundia gospodarowane ekstensywnie konsumowały minimalne ilości nawozów i hamowały rozwój przemysłu nawozowego.

Drugim czynnikiem wpływającym hamująco na wzrost konsumpcji nawozów fosforowych była rabunkowa polityka cen kartelu superfosfatowego, tzw. Związku Przemysłu Superfosfatowego. Cena zbytu superfosfatu wynosiła od 200 — 300% kosztów produkcji.

Taka sytuacja polityczno-gospodarcza spowodowała, że stosunkowo duży potencjał naszych fabryk wykorzystany był w niewielkim stopniu. Wg danych Związku Przemysłu Superfosfatowego potencjał produkcyjny fabryk zrzeszonych w tym związku (stanowiący około 95% ogólnego krajowego potencjału produkcji nawozów fosforowych) wykorzystany był np. w roku 1937 tylko w 32%.

W konsekwencji wpływu zespołu tych czynników przemysł nawozów fosforowych był kompletnie zaniedbany na odcinku kapitalnych remontów i inwestycji.

Jeśli ponadto weźmiemy pod uwagę fakt, iż wszystkie nasze fabryki nawozów fosforowych były budowane przed pierwszą wojną światową i posiadały przestarzałe urządzenia produkcyjne oraz fakt rabunkowej gospodarki okupanta i straszliwych zniszczeń wojennych — możemy wyrobić sobie zdanie o stanie naszego przemysłu fosforowego bezpośrednio po wyzwoleniu. Stan wielu fabryk był taki, że nie nadawały się zupełnie do odbudowy, inne wymagały większych lub mniejszych rekonstrukcji. Rodząca się w tym okresie nowa socjalistyczna rzeczywistość przebudowała całkowicie naszą strukturę gospodarczą.

Intensyfikacja rolnictwa poprzez reformę rolną spowodowała stały wzrost zapotrzebowania na nawozy. Znalazło to swoje odbicie w bardzo intensywnej odbudowie naszego przemysłu superfosfatowego. Podczas gdy w momencie wyzwolenia nie mieliśmy żadnej fabryki superfosfatu zdolnej do ruchu, to już w roku 1946 produkcja tego nawozu osiągnęła 92,4% produkcji z roku 1937, a w pierwszym roku planu 6-letniego — 208%.

Wzrost produkcji superfosfatu w poszczególnych latach (w odniesieniu do produkcji z roku 1937 przyjętej za 100%) ilustruje poniższe zestawienie:

1937 — 100,0	1951 — 200,0
1946 — 92,4	1952 — 264,0
1949 — 208,0	1953 — 260,0
1950 — 217,0	1954 — 303,0

Tak znaczny wzrost produkcji superfosfatu stał się możliwy między innymi dzięki pomocy najwybitniejszych fachowców radzieckich z tej dziedziny. Im to zawdzięczamy intensywny reżim technologiczny, pozwalający na bardzo znaczne zwiększenie wydajności poszczególnych agregatów i skrócenie niektórych procesów technologicznych. W wyniku ekspertyzy wykazane zostały bardzo znaczne rezerwy tkwiące w naszej aparaturze, które na drodze niewielkich nakładów inwestycyjnych pozwolą na dalszy bardzo znaczny wzrost zdolności produkcyjnej fabryk superfosfatu. Całkowite wykorzystanie tych rezerw pozwoli na podniesienie produkcji o dalsze 30—40% w stosunku do produkcji z roku 1954.

Przyczyna niewykorzystania tych rezerw, mimo bardzo znacznego deficytu nawozów fosforowych, leży w trudnościach surowcowych. Produkcja superfosfatu bazuje na wysoko gatunkowych trudnych do importowania fosforytach, na które popyt (ze względu na rozwinięty na świecie przemysł superfosfatowy) jest bardzo duży. Z drugiej strony szybkość wzrostu produkcji superfosfatu hamuje trwający jeszcze deficyt kwasu siarkowego.

Poważnym sukcesem przemysłu chemicznego w okresie pierwszego dziesięciolecia PRL jest uruchomienie produkcji superfosfatu granulowanego. Znacznie większa efektywność superfosfatu w postaci zgranulowanej w stosunku do superfosfatu pylistego przyczynia się do ekonomiczniejszego i bardziej celowego wykorzystania składnika nawozowego. Uruchomiona w 1953 r. pierwsza prototypowa aparatura do granulacji pozwoliła na zgranulowanie w roku 1954 około 10% całkowitej produkcji superfosfatu; uruchomienie dalszych jednostek pozwoli na zgranulowanie w roku bieżącym około 25% ogólnej produkcji tego nawozu. Udział produkcji superfosfatu granulowanego w całkowitej produkcji superfosfatu w najbliższych latach dojdzie do 70%.

Tempo rozwoju przemysłu kwasu siarkowego jest znacznie większe od tempa rozwoju przemysłu superfosfatowego:

Rok	H ₂ SO ₄	Superfosfat
1949	100	100
1954	172	144

Jednak ze względu na szybki rozwój innych gałęzi przemysłu konsumujących kwas siarkowy, ciągle jeszcze zaznacza się jego deficyt.

Zjawisko to, gospodarczo zresztą zupełnie uzasadnione i zdrowe, stworzyło konieczność szukania innych rozwiązań technologicznych produkcji nawozów fosforowych niezależniących je od kwasu siarkowego. Jakkolwiek w okresie międzywojennym Zakłady Azotowe w Chorzowie w okresie braku zbytu na karbid produkowały nawóz typu termofosfa-

tów sodowych w piecach elektrycznych przez stapianie apatytów z sodą i piaskiem, uruchomienie tej produkcji w warunkach powojennych było niemożliwe ze względu na deficyt energii elektrycznej i wykorzystanie całego potencjału pieców elektrycznych do produkcji karbidu.

Pierwszą w wyzwolonej Polsce fabrykę nawozu typu Rhena-niaphosphat (tak zwana supertomasyna) produkowanego na drodze spiekania apatytu z sodą i piaskiem w piecach obrotowych uruchomiono w Krakowie w r. 1949.

Wzrost produkcji tego nawozu jest bardzo znaczny, co ilustruje następujące zestawienie:

Rozwój produkcji supertomasyny (Prod. roku 1950 przyjęto za 100):

1937 — 113,5*)	1952 — 172,5
1949 — 46,8	1953 — 219
1950 — 100,0	1954 — 250
1951 — 152	

Nie może on pokrywać jednak w najbliższym czasie deficytu P_2O_5 zarówno ze względu na wysokie wymagania odnośnie surowca fosforowego, jak i ze względu na duże zużycie sody, artykułu również deficytowego.

W okresie dziesięciolecia uruchomiono także doświadczalną produkcję precipitatu — nawozu fosforowego otrzymywanego na drodze rozkładu apatytów kwasem azotowym.

Słabą stroną tej metody jest konieczność stosowania do budowy aparatury wysoko gatunkowej stali chromoniklowej oraz to, że dotychczas produkcja tą metodą jest opanowana tylko w oparciu o wysoko gatunkowy surowiec, jakim jest koncentrat apatytowy. Adaptacja tej metody do przerobu fosforytów krajowych mogła by stworzyć dla niej większe perspektywy w naszych warunkach.

Poważnym osiągnięciem przemysłu chemicznego w ciągu ostatnich lat jest opracowanie technologiczne produkcji termofosfatów bezsodowych na drodze stapiania fosforytów ze skałami magnezowymi. Rozwiązanie technologiczne zostało opracowane równocześnie w Instytucie Syntezy przez stapianie w piecach elektrycznych i przez Instytut Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych w piecu szybowym. W roku 1954, w ramach zobowiązań dla uczczenia II Zjazdu PZPR, wyprodukowano w piecu szybowym tysiąctonową partię towarową tego nawozu, oddając ją rolnikom do siewów jesiennych. Zebrane na przestrzeni trzech lat doświadczenia rolnicze nad działaniem nowego nawozu pozwalają stwierdzić, że nie ustępuje on w niczym klasycznemu nawozom fosforowym, takim jak superfosfat czy supertomasyna. Zawartość magnezu jak i alkaliczny odczyn nawozu wpływają dodatkowo na podniesienie jego wartości nawozowej.

Termofosfat można zaliczyć do tej grupy nawozów fosforowych, przed którymi otwierają się szerokie perspektywy, ze względu na niski koszt inwestycji, prostotę aparatury produkcyjnej, niskie koszty eksploatacji i możliwości przerobu praktycznie każdego gatunku fosforytów (co znacznie ułatwia import surowca, jak również pozwala na przeróbkę fosforytów krajowych) oraz wyeliminowanie deficytowych surowców (soda, kwas siarkowy).

W obecnej sytuacji gospodarczej najbardziej ekonomicznie uzasadniony i możliwy do bezpośredniej realizacji kierunek rozwoju przemysłu nawozów fosforowych, który umożliwia szybkie zmniejszenie ich deficytu, to rozpoczęcie produkcji termofosfatów topionych. Wszystkie te czynniki wpłynęły na decyzję władz uruchomienia jeszcze w roku bieżącym pierwszej fabryki doświadczalnej tego nawozu.

Stale wzrastające zapotrzebowanie na nawozy fosforowe, spowodowane intensyfikacją rolnictwa, stawia przed przemysłem nawozowym bardzo poważne zadania na najbliższe lata.

Wzrost produkcji nawozów fosforowych w okresie dziesięciolecia (w przeliczeniu na P_2O_5) w odniesieniu do produkcji z roku 1946 przyjętej za 100 przedstawia się następująco:

1946	1947	1949	1950	1951	1952	1953	1954
100	114,5	277	290	292,5	368	386	420

Minimalne zapotrzebowanie rolnictwa na nawozy fosforowe (w przeliczeniu na P_2O_5) w stosunku do produkcji w roku 1954 przyjętej za 100 wyniesie:

1954	1960	1965
100	230	340

W świetle tak poważnego wzrostu zapotrzebowania na nawozy fosforowe, zagadnienie maksymalnego i najbardziej celowego wykorzystania naszych fosforytów nabiera specjalnej wagi.

Sprawa rozwoju kopalnictwa fosforytów i dalszej ich przeróbki na nawozy fosforowe została zupełnie jasno postawiona na II Zjeździe PZPR.

Jakkolwiek kopalnie fosforytów w Polsce istnieją już od wielu lat, eksploatacja ich przed wojną jak też po odrodzeniu, ze względu na prymitywne urządzenia i niską zawartość P_2O_5 w rudzie (dyskwalifikującą je jako surowiec do produkcji klasycznych nawozów fosforowych), bardzo mało waży w ogólnym bilansie nawozów.

Fosforyty krajowe po wstępnym wzbogaceniu bardzo prymitywnymi metodami do zawartości około 14% P_2O_5 całkowicie przerabia się na mączkę fosforytową, najmniej efektywny nawóz fosforowy.

Jak wykazują długoletnie badania, zapoczątkowane przed drugą wojną światową przez Vorbrodta, 1 kg P_2O_5 w mączce odpowiada rolniczo 0,3 — 0,7 kg P_2O_5 w innych nawozach fosforowych.

Poza tym mączka fosforytowa znajduje tylko ograniczone zastosowanie; u nas może ona być stosowana w południowej części kraju, tj. w warunkach dużej ilości opadów, gleb kwaśnych i cięższych oraz na użytkach zielonych na kwaśnych torfowiskach, które jednak występują w Polsce na niewielkich obszarach.

Produkcja mączki fosforytowej rozwija się właściwie tylko w Związku Radzieckim i Francji tj. w krajach, które dysponują praktycznie nieograniczonymi zapasami fosforytów. W takich warunkach najważniejsze jest dostarczenie jak największej ilości P_2O_5 dla rolnictwa, a gorsze czy lepsze wykorzystanie fosforu zawartego w surowcu jest mniej ważne.

U nas jest zupełnie inna sytuacja i produkcję nawozów fosforowych limituje w Polsce, po odkryciu złóż siarki rodzimej i opanowaniu technologii produkcji termofosfatów magnezowych, deficyt surowców fosforowych.

Konieczność jak najpełniejszego wykorzystania P_2O_5 z importowanych czy własnych surowców jest u nas oczywista i dlatego w naszych warunkach produkcja większych ilości mączki fosforytowej byłaby objawem rozrzutności w gospodarowaniu bardzo deficytowym surowcem.

W obecnym stanie naszych wiadomości o możliwościach eksploatacji fosforytów krajowych jedyną celową metodą ich wykorzystania jest produkcja termofosfatów magnezowych topionych, tym niemniej należy prowadzić bardzo intensywne i na szeroką skalę zakrojone badania nad dalszymi możliwościami zastosowania tego krajowego surowca do produkcji bardziej skoncentrowanych nawozów fosforowych.

Załączony schemat przedstawia zasadnicze teoretyczne możliwe sposoby przerobu fosforytów krajowych na nawozy fosforowe.

Pewne ilości fosforytów krajowych, ze względu na stosunkowo wysoką zawartość w nich SiO_2 , znajdują zastosowanie przy produkcji supertomasyny zastępując piasek stosowany w procesie i eliminując około 13% apatytów przy zachowaniu tej samej ilości P_2O_5 w produkcie.

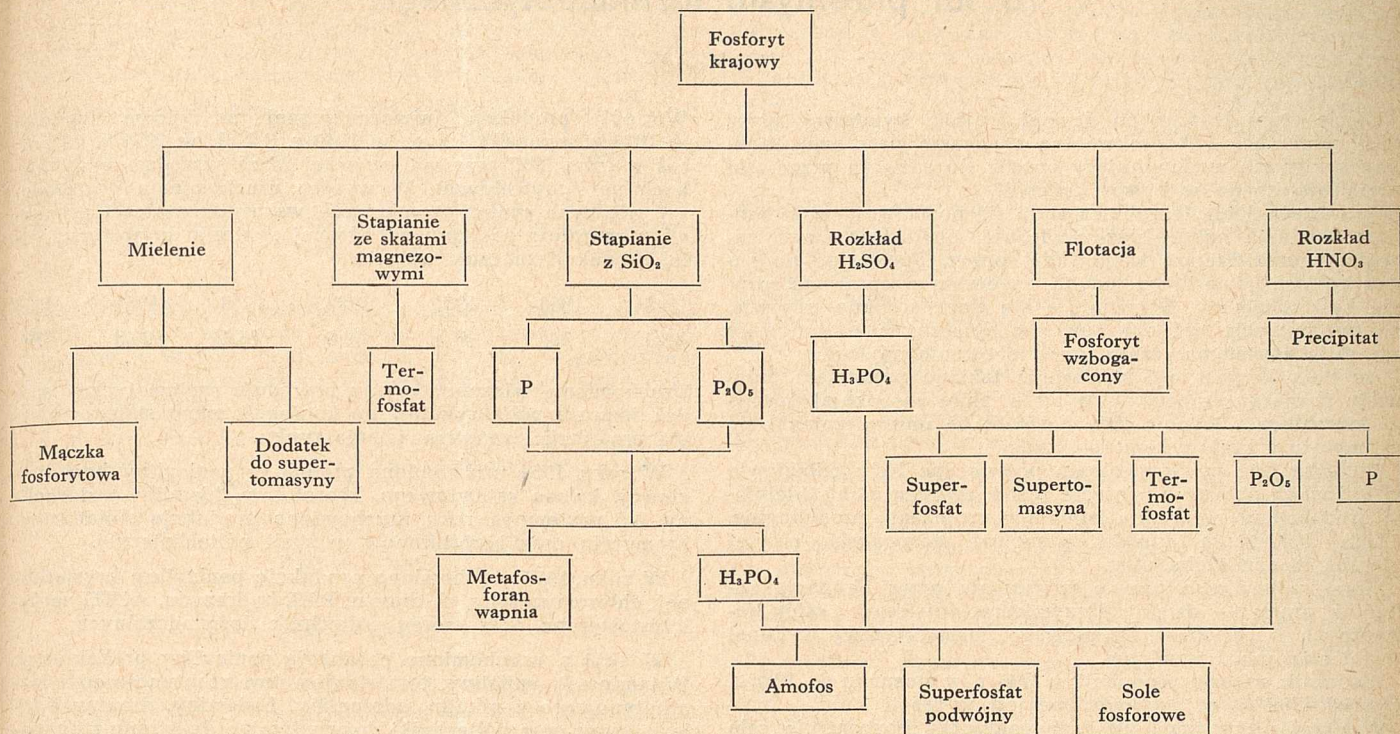
Następnym kierunkiem wymagającym szczegółowego opracowania technologicznego jak i ekonomicznego jest rozkład fosforytów krajowych przez stapianie z krzemionką. Prowadząc proces w atmosferze redukującej można otrzymać fosfor, który następnie należy spalić do P_2O_5 , względnie — w atmosferze słabo utleniającej — odrazu P_2O_5 . Otrzymane produkty można przerabiać albo bezpośrednio na metafosforan wapniowy, nawóz o zawartości około 64,6% P_2O_5 , względnie poprzez kwas fosforowy na amofos, superfosfat podwójny i inne sole fosforowe.

Ze względu na niską zawartość P_2O_5 w surowcu, opłacalność tej metody będzie w bardzo znacznym stopniu uzależniona od rozwiązania zagadnienia utylizacji żużla powstającego w dużych ilościach.

Dalszą możliwością stanowi klasyczna metoda rozkładu fosforytów kwasem siarkowym. Chociaż fosforyty nasze są nisko procentowe, ponieważ jednak głównym zanieczyszczeniem ich jest krzemionka, rosną możliwości przeróbki na kwas fosforowy przy stosunkowo niewielkim zużyciu kwasu siarkowego. Zagadnienie to w aspekcie odkrycia bogatych złóż siarki w bezpośrednim sąsiedztwie występowania fosforytów nabiera specjalnej wagi i wymaga bardzo szczegółowej

*) Odnosi się do supertomasyny chorzowskiej.

Schemat technologiczny możliwości przeróbki fosforów krajowych



analizy ekonomicznej, tym więcej, że istnieje możliwość uzyskania przez działanie otrzymanym kwasem fosforowym na następne partie fosforów wysokoprocentowego nawozu, superfosfatu podwójnego w oparciu tylko o krajowe fosfority. Kwas fosforowy otrzymywany zarówno tą jak i innymi metodami może znaleźć zastosowanie do produkcji amofosu, nawozu mieszanego o zawartości od 45 — 50% P_2O_5 i około 12% NH_3 .

W świetle dotychczasowych badań nad wzbogaceniem fosforów na drodze flotacji zagadnienie uzyskania koncentratu o zawartości P_2O_5 na poziomie odpowiadającym surowcom do produkcji klasycznych nawozów fosforowych będzie zagadnieniem bardzo trudnym, tym niemniej prace nad roz-

wiązaniem tego zagadnienia muszą być prowadzone intensywnie.

Problem rozkładu fosforów kwasem azotowym, jak już wyżej wspomniano, może również okazać się jedną z dróg umożliwiających uzyskanie z fosforów krajowych skoncentrowanego nawozu fosforowego.

Ten krótki przegląd metod technologicznie możliwych do zastosowania przy przeróbce fosforów krajowych daje obraz ogromu pracy i odpowiedzialności ciążyącej na pracownikach instytutów badawczych.

W oparciu głównie o krajową bazę surowcową musimy w przyszłym dziesięcioleciu pokryć przeszło trzykrotnie wyższe zapotrzebowanie rolnictwa na nawozy fosforowe.

KOMUNIKAT POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Zarząd Główny Polskiego Towarzystwa Chemicznego zamierza wprowadzić coroczne nagrody naukowe.

W roku bieżącym ogłasza konkurs na najlepsze oryginalne prace naukowe z zakresu chemii, ogłoszone drukiem w latach 1954-55 przez młodych pracowników naukowych, na następujących zasadach:

1. W konkursie może wziąć udział każdy członek PTCh nie będący samodzielnym pracownikiem naukowym.
2. Na konkurs mogą być również zgłoszone prace wspólne kilku autorów.
3. Nagrody:
 - I — 5 000 zł
 - II — 3 000 zł
 - III — 2 000 zł
4. Trzy odbitki pracy konkursowej należy nadesłać do Zarządu Głównego Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Warszawa — Koszykowa 75.
5. Termin zgłaszania prac upływa dnia 15 grudnia rb.
6. Wyniki konkursu będą ogłoszone w miesięczniku „Wiadomości Chemiczne” i w „Przemyśle Chemicznym”.

10 lat przemysłu farmaceutycznego

H. Konar

615.45

Ujęcie steru rządów po drugiej wojnie światowej przez klasy pracujące i konsekwentna realizacja programu Partii przyczyniły się w dominujący sposób do rozwoju przemysłu farmaceutycznego w Polsce Ludowej.

Upowszechnienie leczenia stało się podstawowym kierunkiem działania naszej służby zdrowia, obejmując swym zasięgiem coraz szersze kręgi ludzi pracy, docierając do zapadłych wsi, gdzie dotąd jedyną wyrocznią w sprawach zdrowia byli znachorzy. Rozwijająca się sieć ośrodków zdrowia, izb porodowych, aptek i punktów aptecznych powodowały wzrastające systematycznie zapotrzebowanie na leki.

Powstała konieczność stworzenia takiego potencjału przemysłu farmaceutycznego, któryby w pełni zaspokajał potrzeby leczenia i jednocześnie pozwolił na uniezależnienie się od importu z krajów kapitalistycznych.

Pierwsze lata po wyzwoleniu poświęcone były odbudowie zniszczonych obiektów i jeszcze przed okresem planu 3-letniego uruchamiano wszystkie istniejące urządzenia produkcyjne. Lata 1947-49 są okresem planowej gospodarki objętej 3-letnim Planem Odbudowy.

Mimo całkowitego prawie zniszczenia przez okupanta zakładów pracy — dzięki olbrzymiemu wysiłkowi załóg fabrycznych i ich ofiarności przemysł farmaceutyczny wykonał 3-letni plan przed terminem.

Wskaźnik wzrostu produkcji w 1949 r. w stosunku do 1938 r. wyniósł 170,8%, co uwidocznione jest w tabeli 1.

W okresie tym przemysł farmaceutyczny koncentruje całą energię na rekonstrukcji zakładów, zwiększeniu zdolności produkcyjnych i kształceniu kadr. Ale już w okresie planu 3-letniego uruchomiono produkcję szeregu syntetycznych środków leczniczych jak: acetarsol, stilboestrol, metylotiouracyl, hydantoinal i inne.

W roku 1949 wartość produkcji farmaceutycznej opartej na syntezie własnej stanowiła ok. 12,5% ogólnej wartości produkcji.

Właściwa rozbudowa przemysłu farmaceutycznego nastąpiła w okresie realizacji planu 6-letniego. W okresie tym przemysł farmaceutyczny zmienił całkowicie swój charakter, przekształcając się z przemysłu bazującego przeważnie na surowcach importowanych w przemysł syntezy chemicznej. Wynikiem tej przemiany było przejście z ciasnych laboratoriów i prymitywnych baraków do obszernych hal fabrycznych, z produkcji w małej skali często w szklanej aparaturze laboratoryjnej do masowej produkcji w typowej aparaturze przemysłowej, z chałupniczych metod produkcji do zorganizowanej ekonomicznej produkcji fabrycznej.

Przegląd realizacji tego okresu obrazuje dynamikę rozwoju przemysłu farmaceutycznego, wykazuje poważne osiągnięcia w realizacji zadań produkcyjnych, w uruchamianiu nowych produkcji, opanowywaniu nowych metod technologicznych, osiągnięć na odcinku wzrostu wydajności pracy oraz obniżki kosztów własnych.

Wskaźnik wzrostu produkcji w ciągu 10-lecia Polski Ludowej w porównaniu z rokiem 1938 i 1949 charakteryzuje tabela 1.

Tabela 1

Rok	Wskaźnik wzrostu produkcji (1938 = 100%)	Wskaźnik wzrostu produkcji (1949 = 100%)
1938	100	—
1949	170,8	100
1950	333,4	195,2
1951	560,4	328,1
1952	657,0	384,7
1953	707,2	414,1
1954	993,0	583,0
1955*)	1292,0	760,0

*) przewid. wykonanie.

Wartość produkcji farmaceutycznej na głowę ludności w 1938 r. wynosiła 1,5 zł, w 1949 r. 3,4 zł, w 1954 r. 19,8 zł, zaś w roku 1955 wyniesie powyżej 25 zł (wszędzie w złotychkach porównywalnych). W wyniku uruchomienia i rozbudowy własnych syntez chemicznych wskaźnik wartości produkcji preparatów opartych na własnej syntezie do wartości całej produkcji znacznie wzrasta.

1949	1950	1951	1952	1953	1954	1955
12,5	29	41,1	49,6	64,1	66,9	70

Uruchomienie własnych syntez powoduje systematyczny spadek importu półfabrykatów do konfekcji mimo stałego wzrostu produkcji i zapotrzebowania rynku.

W roku 1950 uruchomiono produkcję penicyliny bezpostaciowej, kwasu salicylowego, kseroformu, histidyny i decholinu. W następnym roku uruchomiono produkcję sulfatiazolu, bromuralu oraz barbituranów w skali półtechnicznej.

W roku 1952 uruchomiono produkcję penicyliny krystalicznej, chloromycetyny, chloramin, PAS, hydrazydu, ACTH, metylotestosteronu oraz szereg półtechnik doświadczalnych.

W 1953 r. uruchomiono produkcję penicyliny prokainowej. Witaminy B, antistiny, testosteronu, kw. nikotynowego i izonikotynowego z pikolin, adrenaliny, histaminy, dioniny i salazopiryny oraz półtechnik doświadczalne dekstranu i aminokwasów z krwi.

W 1954 r. uruchomiono produkcję sulfometazyny, adaliny, wątroby mianowanej na B12, pirybenzaminy, BALu.

W roku bieżącym, ostatnim roku planu 6-letniego, zostanie uruchomiona produkcja kardiazolu, benadrylu, butazolidyny oraz w skali półtechnicznej produkcja krystalicznych glukozydów napaśtnicy, atropiny i dezoksykortikosteronu.

W okresie planu 6-letniego przeprowadzono rozbudowę, modernizację i intensyfikację prawie wszystkich ważniejszych produkcji, jak penicylina, sulfatiazol, pabiamid, piperyazyna, fenacetyna, alkaloidy makuwca, hormony syntetyczne, produkcję leków iniekcyjnych, tabletek i innych.

Typowym przykładem osiągnięć na tym odcinku jest penicylina. Dzięki coraz lepszemu opanowaniu procesu technologicznego systematycznie wzrasta wydajność fermentacji, przy czym w bieżącym roku wydajność fermentacji penicyliny jest prawie 4-krotnie wyższa niż w roku 1950. Równocześnie stale wzrasta wydajność ekstrakcji oraz ogólne wskaźniki wydajności soli potasowej i prokainowej.

Wzrost wydajności, wyeliminowanie przestojów remontowych, skrócenie czasu fermentacji oraz lepsza organizacja pracy na dziale umożliwiły zaplanowanie w bieżącym roku produkcji penicyliny 7,5 razy większej niż przewidywały założenia planu 6-letniego na rok 1955. Wzrost produkcji w podstawowych asortymentach ilustruje tabela 2.

Tabela 2. Wzrost produkcji

	1950	1951	1952	1953	1954	1955
Antybiotyki	100%	225,0	575,0	1469,0	2997,0	3756,0
Sulfamidy	100%	318,6	482,0	548,0	611,0	779,0
	—	—	—	—	—	—
Salicylany	100%	133,0	183,0	214,0	315,0	396,0
Witaminy	100%	246,0	285,0	264,0	413,0	556,0
Barbiturany	—	100%	161,0	270,0	676,0	856,0
Pirazolony	—	100%	124,0	119,0	161,0	193,0
Organopreparaty	100%	297,5	280,0	344,4	648,5	919,2

Przemysł farmaceutyczny wykonał zadania planu 6-letniego przed terminem dn. 24 maja 1955 r.

Poważnym osiągnięciem przemysłu farmaceutycznego w okresie planu 6-letniego to sprofilowanie zakładów przez zgrupowanie preparatów o zbliżonej technologii, przekazanie szeregu produkcji nefarmaceutycznych do innych przemysłów (fosfit, lanolina, surowice i szczepionki, odżywkę, esencja octowa itp.).

Uzyskano dzięki temu niezbędną przestrzeń w wytwórniach i możliwość skoncentrowania się nad budową syntezy farmaceutycznej. Nie mając dostatecznego zaplecza w krajowym przemyśle półproduktów uruchomiono szereg niezbędnych półproduktów jak kw. salicylowy techniczny, kw. nikotynowy, izonikotynowy, kw. fenylooctowy, kw. izowalerianowy, alkohol izopropylowy, siarczan hydrazyny, azotan guanidyny i inne.

Zmodernizowano i rozbudowano produkcję zastrzyków i tabletek. Wzrost produkcji pozwolił przemysłowi farmaceutycznemu w szeregu asortymentach nie tylko zaspokoić potrzeby rynku wewnętrznego ale wyjść z wieloma lekami na rynki zagraniczne.

I na tym odcinku przemysł ma niewątpliwie osiągnięcia o czym świadczy stosunek eksportu do wartości produkcji w poszczególnych latach.

1951 — 0,5%

1952 — 1,6%

1953 — 12,1%

1954 — 13,8%

W 1953 roku wyeksportowaliśmy 33 asortymenty farmaceutyków naszej produkcji, zdobywając nie tylko rynki krajów demokracji ludowej, ale również krajów kapitalistycznych jak: Anglia, Belgia, Brazylia, Egipt, Finlandia, Holandia, Iran i Turcja.

Dzięki intensyfikacji eksportu w roku 1954 przemysł nasz rozszerzył wachlarz eksportowy do 56 asortymentów leków i podwoił w stosunku do roku 1953 tonaż eksportowanych barwników.

Osiągnięte przez przemysł farmaceutyczny w planie 6-letnim wyniki obniżki kosztów przedstawiają się następująco:

1951 r. 11 % (ok. 26 milionów złotych)

1952 r. 11,8% („ 38 „ „)

1953 r. 11,5% („ 47 „ „)

1954 r. 8,4% („ 47 „ „)

Miernikiem osiągnięć przemysłu farmaceutycznego w zakresie obniżenia kosztów własnych jest stosunek uzyskanych w poszczególnych latach oszczędności do nakładów inwestycyjnych.

1951 — 75,3%

1952 — 78,0%

1953 — 94,7%

1954 — 92,0%

Na podkreślenie zasługuje fakt, że w r. 1954 udało się nie tylko doprowadzić plan obniżki kosztów do pracowników inżynieryjno-technicznych i aktywu gospodarczo-społecznego zakładów lecz również pobudzić ich inicjatywę w organizowaniu systematycznej akcji mającej na celu zabezpieczenie realizacji zadań w zakresie obniżki kosztów własnych. Spowodowała to inicjatywa mgr Ehrlicha, kierownika oddziału witaminy B₁ w Krakowskich Zakładach Farmaceutycznych, dzięki opracowaniu metody analizy ekonomicznej poszczególnych szarż witaminy B₁ bezpośrednio na oddziale oraz doprowadzenie wniosku z tej analizy do poszczególnych robotników. Metoda ta jest obecnie wprowadzona do 8 zakładów podległych CZPFarm.

Osiągnięcia przemysłu farmaceutycznego to niewątpliwie zasługa załóg fabrycznych naszej kadry inżynieryjno-technicznej i kadry naukowców Instytutu Farmaceutycznego, którzy w krótkim stosunkowo czasie opracowali technologię i wprowadzili do ruchu tak podstawowe asortymenty leków jak: penicylina, chloromycetyna, wątroba mianowana, hydryd kw. izonikotynowego i szereg innych. Do tych osiągnięć przyczyniła się również realizacja zadań inwestycyjnych.

Bardzo poważną rolę w rozbudowie naszego przemysłu w okresie 10-lecia odegrała współpraca gospodarcza naukowo-techniczna ze Związkiem Radzieckim i krajami demokracji ludowej, zwłaszcza w zakresie dokumentacji technologicznych i technicznych oraz praktyk, w czasie których kilkudziesięciu polskich fachowców zapoznało się z metodami nieznanymi u nas produkcji leków przenosząc zdobyte doświadczenia na teren naszego przemysłu.

Z ZSRR i krajów demokracji ludowej otrzymaliśmy dokumentację na uruchomienie półtechnicznej produkcji syntetycznych hormonów sterydowych a jeszcze w bieżącym roku zostanie uruchomiona w dużej skali technicznej również w oparciu o przekazaną nam dokumentację produkcja pirazolonów, barbituranów. Została również opracowana metoda i uruchomiona półtechnika doświadczalna syntetycznej kofeiny. Dokumentacja i dłuższa praktyka kilku naszych specjalistów w ZSRR pozwoli przeprowadzić dalszą intensyfikację krajowej produkcji penicyliny. Otrzymana niedawno dokumentacja na streptomycynę pozwoli przyspieszyć uruchomienie produkcji tego antybiotyku.

Z krajów demokracji ludowej otrzymaliśmy również dokumentację na lobelinę, strofantynę G oraz projekt budowy Instytutu Farmaceutycznego dokumentację i praktykę w zakresie produkcji heparyny i pirazolonów alkaloidów makowca, bromuralu, streptomycyny i witaminy B₁, dokumentację produkcji organopreparatów i hormonów syntetycznych, sulfamidów i insuliny. Otrzymaliśmy również cały szereg praktyk w zakresie produkcji krystalicznych glukozydów naparstnicy, teofiliny, heparyny, catgut i in.

Ta pomoc i obopólna wymiana doświadczeń umożliwiła intensyfikację naszej produkcji, opracowanie metod technologicznych i projektów inwestycyjnych, przyspieszając w ten sposób rozwój krajowego przemysłu farmaceutycznego.

W walce o budowę polskiego przemysłu farmaceutycznego, w walce z trudnościami wyrosły nowe młode kadry specjalistów. Tysiące robotników zdobyły kwalifikacje, a 70 z nich ukończyło technikum dla robotników wysuniętych w Gliwicach, zdobywając tytuł technika-chemika. Trzech spośród nich zajmuje w zakładach stanowiska dyrektorów. 282 pracowników przemysłu zdobyło odznaki przodowników pracy i racjonalizatorów produkcji.

Wyrazem uznania ze strony naszych władz ludowych dla osiągnięć przemysłu farmaceutycznego to 4 nagrody państwowe w zakresie postępu technicznego i 261 wysokich odznaczeń państwowych i medali dziesięciolecia Polski Ludowej.

Te niewątpliwie osiągnięcia nie powinny zaciemniać szeregu rażących błędów w naszej działalności w okresie 10-lecia tym bardziej, że zakreślone na okres najbliższej 5-latki zadania dla przemysłu farmaceutycznego wymagają przewyższenia najsłabszych naszych punktów, jakimi jest projektowanie, terminowość i jakość wykonania dokumentacji, wykonawstwo inwestycyjne i terminy przekazywania obiektów do ruchu. Istnieją jeszcze niedociągnięcia produkcyjne w zakresie wykonania planu asortymentowego, co powoduje przejściowe trudności na rynku aptecznym.

W nadchodzącym okresie planu 5-letniego krajowy przemysł farmaceutyczny przez dwukrotne zwiększenie produkcji leków oraz 2½-krotne wartości produkcji opartej na syntezie własnej w stosunku do planu w 1955 r. wyeliminuje niemal całkowicie import. Wskaźnik syntezy własnej zwiększy się w tym czasie z 70% do 85%. Wzrośnie grupa sulfamidów (w tym 8-krotnie produkcja sulfometazyny), antybiotyków (w tym 2-krotnie penicylina, 10-krotnie chloromycetyna) i uruchomiona zostanie produkcja streptomycyny. Znacznie wzrośnie produkcja grupy witamin, w tym witamina B₁, C, D₂, PPK oraz uruchomiona zostanie produkcja witaminy B₂ i pantotenianu wapnia. Wzrośnie produkcja salicylanów, wątroby mianowanej, koraminy, fenacetyny, barbituranów pirazolonów, środków antyalergicznych, dekstranu i aminokwasów.

Plan 5-letni przewiduje uruchomienie szeregu nowych asortymentów leków jak: teofilina, kofeina, mafarsen, riwanol, bilamid, marfanil, gantrisin, kw. pantotenowy i wiele innych.

Niezależnie od tego planuje się zmodernizowanie usprawnienia produkcji: witamin, hormonów syntetycznych, sulfamidów, podniesienie wskaźników wydajności w produkcji pirazolonów, barbituranów, pochodnych chinoliny, przeprowadzenie dalszej mechanizacji produkcji zastrzyków, tabletek, kapsulek, catgut, pakowni itd.

Zadania powyższe są bardzo poważne i trudne, a ich realizacja całkowicie uwarunkowana pełną mobilizacją Instytutu Farmaceutycznego, Biprofarmu, służb technicznych i inwestycyjnych w CZ i zakładach.

W okresie minionych 10 lat przemysł farmaceutyczny odczuwał duże trudności w realizacji zadań inwestycyjnych a w szczególności na odcinkach dokumentacji technicznej, jak brak własnego biura projektowego, niedociągnięcia i często- kroc zła dokumentacja, opóźnienia w dotrzymaniu terminów oraz wykonawstwa inwestycyjnego. Trudności aparaturowe, brak baz wykonawstwa aparatury zmusiły CZ do uruchomienia w kilku podległych zakładach własnych warsztatów wytwórczych. Należy zaznaczyć poza tym niedostateczną i trudną do utrzymania współpracę z przedsiębiorstwami budownictwa przemysłowego oraz brak własnych wykwalifikowanych kadr inwestycyjnych.

Niedociągnięcia te nie pozwalają w konsekwencji na utrzymanie ustalonych terminów wykonawstwa i przeprowadzenie we właściwym czasie rozruchu nowych obiektów.

Jako typowe przykłady tych niedociągnięć należy wymienić oddziały produkcji barbituranów, pirazolonów i witaminy C.

Podporządkowanie biura projektowego CZPFarm stwarza pozytywne warunki dla wykonania dokumentacji technicznej dla potrzeb planu 5-letniego, umożliwia bezpośrednio oddziaływanie CZ na kierunek prac projektowych i zbliżenie biura projektowego do zagadnień przemysłowych. Pozwala również na pogłębienie specjalizacji biura projektowego i pogłębienie w ulepszeniu technologii produkcji przez włączenie Instytutu Farmaceutycznego do prac dokumentacyjnych w zakresie nowoczesnych metod. Realizowanie tych zamierzeń usunie niewątpliwie dotychczasowe braki dokumentacyjne, a tym samym przyspieszy wykonawstwo zadań inwestycyjnych nałożonych na nasz przemysł.

Wykonanie zadań przez przemysł w latach 1955-60 jest w dużej mierze uzależnione od stopnia udziału Instytutu Farmaceutycznego w rozwiązywaniu problematyki przemysłowej. Droga postępu technicznego w przemyśle farmaceutycznym polega na ścisłej współpracy z przemysłem dobrze zorganizowanego aparatu badawczego wysoko kwalifikowanych fachowców naukowców, opracowujących nowe metody technologiczne. Pozwoli to zwiększyć asortyment i ulepszyć jakość dotąd produkowanych leków. Ale Instytutowi Farmaceutycznemu trzeba stworzyć warunki pracy i regulacji systemu płac. Dotychczasowe warunki przestrzenne IF nie tylko nie gwarantują wykonania ambitnych zamierzeń ujętych w planie 5-letnim, ale uniemożliwiają wywiązywanie się z zadań bieżących. To samo dotyczy wadliwego systemu płac, który powoduje fluktuację i ucieczkę z Instytutu najbardziej wartościowych pracowników. A przecież o wartości pracownika naukowego w dużej mierze decyduje jego staż pracy, a o możliwościach Instytutu stabilność jego kadr.

Ministerstwo Przemysłu Chemicznego winno nam pomóc w organizowaniu zaplecza zaopatrzeniowego dla potrzeb przemysłu farmaceutycznego przez wykorzystanie wszystkich możliwości odpowiednich branż przemysłowych. Poważne osiągnięcia przemysłu farmaceutycznego w okresie 10-lecia, opieka jaką otaczają nasz przemysł czynniki przemysłowe i Partia są gwarancją, że zadania postawione przed nami w planie 5-letnim będziemy realizować z niemniejszym, uporem, jak zadania planu 6-letniego.

Przez mobilizację ludzi i wszystkich środków materialnych ze zdwojoną energią przystąpimy do realizacji zadań planu 5-letniego, pamiętając o tym, że jesteśmy odpowiedzialni za zdrowie człowieka pracy w Polsce Ludowej. W oparciu o Wielką Chemię w Polsce na bazie naturalnych bogactw kraju stworzymy Wielką Farmację.

Dorobek przemysłu barwnikarskiego w okresie 10-lecia

668.8

A. Lach

Kolebką nowoczesnego przemysłu chemicznego organicznego, a częściowo również nieorganicznego, był przemysł barwników syntetycznych. Wielka różnorodność reakcji chemicznych i operacji technologicznych oraz liczne prawidłowości w budowie i własnościach związków barwnych były doskonałą szkołą myślenia i postępowania chemicznego.

Rozwój chemii barwników pociągnął za sobą rozwój wielu innych dziedzin chemii i nie tylko chemii. Precyzyjne metody analityczne, spektrofotometria, fotochemia, kinetyka chemiczna, zjawiska powierzchniowe, kataliza, chromatografia i różne inne zdobycze nauki i techniki chemicznej są w dużej mierze zasługą barwników i ich badaczy.

Przemysł barwników i półproduktów barwnikarskich stał się podwaliną rozwoju przemysłu farmaceutycznego, materiałów wybuchowych, mas plastycznych, kauczuku syntetycznego i innych, bez których trudno nam sobie wyobrazić współczesne cywilizowane życie.

Stosunkowo niewielki, bo stanowiący zaledwie 0,3 — 0,4% wartości produkcji przemysłowej, przemysł barwników jest jednak ważnym, a niekiedy nawet kluczowym dla takich przemysłów, jak włókienniczy, papirniczy, skórzan, futrzarski, graficzny, farb i lakierów itd.

Bez barwników krajowych wszystkie te przemysły byłyby zdane na łaskę zagranicy, która miałaby w tej dziedzinie bezpośredni wpływ i kontrolę.

Nic dziwnego, że wszystkie państwa starały się o posiadanie własnego przemysłu barwników i półproduktów. Pierwsza wojna światowa złamała monopol niemiecki i spowodowała powstanie silnego przemysłu barwnikarskiego w takich krajach, jak ZSRR, Ameryka, Anglia i Francja, zaś po drugiej wojnie światowej przemysł barwników budują u siebie nawet państwa małe i słabo uprzemysłowione, jak Rumunia czy Bułgaria.

Dzisiaj przeszkodą dla rozwoju przemysłu barwnikarskiego może być tylko brak własnych surowców, takich jak węgiel, sól, czy surowce siarkonośne, aczkolwiek niewielka Szwajcaria daje doskonały przykład zwycięskiego pokonywania tych trudności.

Polska, która posiada zarówno własne surowce naturalne, jak i dość duży wewnętrzny rynek zbytu na barwniki, powin-

na nie tylko mieć własny przemysł barwnikarski, ale również doceniać jego znaczenie i dbać o jak najlepszy jego rozwój.

Światowy przemysł barwników

Jak wiadomo do czasu pierwszej wojny światowej przemysł barwników i półproduktów opanowany został przez Niemców, aczkolwiek pionierami nauki o barwnikach byli raczej Francuzi, Anglicy jak również Rosjanie i Polacy. Zasługą Niemców jest natomiast bardzo pilne i systematyczne rozpracowywanie szczegółów oraz przenoszenie zdobyczy techniki w dziedzinę przemysłu. Dzięki barwnikom Niemcy zdobyli supremację w chemii i postawili znaną tezę, że „kto przoduje w chemii, ten przoduje w technice, ten przoduje w świecie”.

Kraje zachodnio-europejskie zmuszone zostały do intensywnej budowy własnego przemysłu barwników i półproduktów i przemysł ten w ciągu kilku lat wojennych i po wojnie rozbudowały do tego stopnia, że nie tylko mogły pokrywać własne zapotrzebowanie na barwniki, ale nawet zagrożony potężnemu eksportowi niemieckiemu. Niemcy drogą penetracji gospodarczej i umów kartelowych starali się procesowi uniezależniania się narodów w przemyśle chemicznym przeciwdziałać, jednakże pod koniec okresu międzywojennego szereg państw w coraz większym stopniu pokrywało własną produkcją swoje zapotrzebowanie na barwniki a nawet na półprodukty.

Sytuacja zmienia się dalej na niekorzyść Niemiec po II wojnie światowej, kiedy kraje zachodnio-europejskie i Ameryka owdładnęły patentami i tajnikami przemysłu niemieckiego i wykorzystwały to dla dalszej rozbudowy swoich przemysłów. W mniejszym stopniu skorzystały z tego kraje demokracji ludowej i Związek Radziecki, które swoje przemysły barwnikarskie rozwijają jednak z niespotykaną dotąd dynamiką.

Zmieniającą się sytuację w dziedzinie produkcji barwników ilustruje tabela 1.

Jeżeli chodzi o asortyment produkowanych barwników, to trudno nawet ocenić ilość marek czystych, ponieważ ze względów patentowych i handlowych barwniki określa się często nazwami fantazyjnymi, nic nie mówiącymi o ich składzie. W każdym razie ilość ta wynosi 2 — 3.000 i kraje silniejsze pod względem przemysłowym i bardziej doświadczone posia-

Tabela 1. Światowa produkcja barwników

Kraj	1913	1939	1947	1955
Niemcy	82,9	28,3	13,7	16,2
Szwajcaria	6,1	3,5	3,8	2,7
Francja	3,1	4,4	5,7	4,9
Anglia	4,3	8,8	15,0	17,8
Inne kraje zachodnie	0,6	6,2	5,7	5,4
	97,0	51,2	43,9	47,0
USA	1,8	24,6	36,6	21,6
ZSRR	1,2	11,0	11,5	21,6
Polska	—	0,9	0,8	1,8
Czechosłowacja	—	0,3	0,3	1,1
Inne kraje demokr.	—	0,1	0,2	1,2
	1,2	12,3	12,8	25,7
Pozostałe kraje	—	11,9	6,7	5,7
Produkcja światowa	100,0	100,0	100,0	100,0

dają tutaj przewagę. Prawdopodobnie podobna przewaga występuje również w ilości instytutów badawczych i pracowników naukowych pracujących nad rozwojem chemii i technologii barwników i półproduktów.

Władza ludowa docenia w zupełności znaczenie przemysłu barwnikarskiego i nie szczędzi środków zarówno na rozbudowę przemysłu, jak i na badania naukowe w tej dziedzinie. Tak pomyślniej sytuacji nie wolno nam zmarnować.

Polski przemysł barwnikarski do 1939 r.

Początki przemysłu barwnikarskiego w Polsce sięgają roku 1889. Przed pierwszą wojną światową istniało już 5 znaczących fabryk produkujących łącznie ca 1.400 ton barwników przeważnie azowych. Produkcja półproduktów była dopiero w powijkach.

Pierwsza wojna światowa zniszczyła przemysł barwnikarski niemal doszczętnie, jednak Zgierz, Wola i Pabianice odbudowały się, przy czym powstała jeszcze czwarta większa fabryka barwników w Winnicy koło Warszawy. Oprócz tego czynne były przed wojną cztery mniejsze fabryczki barwników o łącznej produkcji ca 80 ton.

Produkcja wszystkich fabryk w 1938 roku wynosiła ca 1.960 ton barwników, z czego ponad 1.000 ton produkowane było przez dwie filie koncernów zagranicznych. Ówczesny asortyment można ocenić łącznie na 260 barwników czystych i około 200 półproduktów, jednakże wiele barwników i półproduktów produkowanych było w niewielkich ilościach, a niekiedy raz na kilka lat.

Zniszczenia po drugiej wojnie światowej

Wydawało się, że druga wojna światowa zniszczy polski przemysł barwnikarski bezpowrotnie. Natychmiast zostały zlikwidowane cztery najmniejsze fabryczki barwników oraz Wola Krzysztoporska, z której cenniejsze urządzenia zostały wywiezione do Niemiec. Pabianice utrzymały swój zarząd, ale produkcja ich została bardzo ograniczona. Winnica została na mocy porozumień kartelowych przejęta przez koncern IGF, który produkcję jej coraz bardziej ograniczał, a urządzenia i aparaty również wywoził stopniowo do Niemiec.

„Boruta” została przejęta przez koncern IGF i włączona do jego programu produkcyjnego z asortymentem zaledwie 12 barwników azowych, 6 siarkowych, 3 nigrozyn i 22 najprostszych półproduktów. Proces wywożenia cenniejszych urządzeń i aparatów ciśnieniowych, kwasoodpornych i emaliowanych trwał właściwie cały okres wojny. Kilka oddziałów produkcyjnych zostało ogłoconych z aparatury czy nawet z instalacji, a kilka zniknęło z powierzchni, rozebrane do fundamentów. Serce fabryki — nowo sprowadzony turbogenerator — został wywieziony do Niemiec. Właściwie pod koniec wojny pozostały tylko puste magazyny, stare nieremontowane budynki i instalacje, bardziej prosta aparatura produkcyjna i mocno zdekompletowana załoga, której udało się uniknąć wywiezie-

nia do obozów koncentracyjnych, na roboty przymusowe, czy w końcu do kopania umocnień na linii frontu.

Krótką ale gwałtowną akcją wyzwolenia ziem Polski przez zwycięską armię radziecką w styczniu 1945 roku nie przyniosła już wiele strat „Borucie”, Pabianicom i Woli, natomiast Winnica została wysadzona przez Niemców w powietrze tak doszczętnie, że mowy już nie było o jej odbudowie, pomimo stosunkowo najkorzystniejszej lokalizacji. Ponadto przemysł barwnikarski poniósł dalsze straty w chemikach, mistrzach i robotnikach.

Okres odbudowy

Wszystkie te zniszczenia i straty nie zdołały jednakże unicestwić polskiego przemysłu i zniechęcić do jego odbudowy.

Jednocześnie z armią, na wyzwolane tereny przybywali pełnomocnicy Rządu dla organizowania przemysłu. Ustanawiano zarządy fabryk, przeprowadzano wybory do rad zakładowych i ustalano programy odbudowy zniszczonych fabryk.

W ciągu kilku tygodni podjęły produkcję Pabianice i „Boruta”, przystępując z niesłychaną energią i entuzjazmem do usuwania zniszczeń, montowania najniezbędniejszych maszyn i urządzeń i organizowania służb zaopatrzenia i zbytu. W roku 1947 odbudowano i uruchomiono produkcję w Woli Krzysztoporskiej. Łączna produkcja wszystkich trzech fabryk w roku 1947 przekroczyła cyfrę 2.000 ton czyli najwyższy poziom przedwojenny.

Dalszy rozwój przemysłu barwników i półproduktów następował już zgodnie z założeniami planu 3-letniego, a następnie 6-letniego. W myśl tych założeń barwniki miały być produkowane w „Borucie”, Pabianicach, Woli i częściowo w „Rokicie”. Półprodukty miały być produkowane w każdej z tych fabryk, a ponadto w Żarowie.

„Boruta” miała pozostać największą i najwzszechstronniejszą fabryką barwników i półproduktów z tym, że będzie ona rozbudowana, zmodernizowana i częściowo uwolniona od produkcji najbardziej niebezpiecznych dla zdrowia (nitro- i aminozwiązki, barwniki siarkowe), które miały być w sposób nowoczesny i bezpiecznie uruchomione w „Rokicie”.

Pabianice miały być w zasadzie przestawiane na produkcję farmaceutyczną, w związku z czym miała być tam zlikwidowana produkcja prostych i masowych barwników azowych i siarkowych, a rozwinięta tylko niektórych najcenniejszych barwników światłotrwałych — typu Sirius, Chlorantin, Copran-tin itp. Dałoby to możliwość wykorzystania dużego zasobu doświadczenia i wiedzy barwnikarskiej Pabianiec.

Wola Krzysztoporska miała wyspecjalizować się w produkcji pigmentów i laków oraz niektórych półproduktów, a barwniki naftoelanowe produkować tylko do czasu uruchomienia nowego wielkiego oddziału w Bonucie.

Produkcja barwników w roku 1955 miała osiągnąć łącznie 7.900 ton.

Asortyment barwników czystych miał osiągnąć cyfrę 322 marek. Na realizację tych założeń przewidziano odpowiednio wielkie fundusze w planach inwestycyjnych.

Różne przyczyny złożyły się na to, że założeń tych w pełni nie zrealizowano. Przede wszystkim upadła koncepcja budowy fabryki barwników „Rokita”, co w bardzo ujemny sposób odbiło się na planach przebudowy trzech pozostałych fabryk.

Nie rozbudowano również do zamierzonej skali Instytutu Barwników i Półproduktów, wskutek czego wąskim przejściem stały się prace badawcze i projektowe.

Wreszcie, nie uzyskano planowanych kredytów inwestycyjnych i potrzebnych ilości żelaza konstrukcyjnego, aparatury i materiałów pomocniczych, na skutek czego realizacja planu inwestycyjnego opóźniła się.

Stam wykonania planu 6-letniego

Jeżeli teraz osiągnięcia naszego przemysłu oceniamy z punktu widzenia zadań planu 6-letniego, to z góry można przyznać się do dużych niedociągnięć. Jeżeli jednak wziąć pod uwagę szczupłość środków i kadr fachowców stojących do dyspozycji, to osiągnięcia naszego przemysłu barwników i półproduktów należy ocenić wysoko.

Dynamika wzrostu produkcji barwników przedstawia się w sposób następujący:

Rok	1945	56	100	110	120	151	167
% tonażu	11	1947	1949	1950	1952	1954	1955

W poszczególnych grupach barwników sytuacja jest różna i przedstawiona jest w tabeli 2.

Tabela 2. Stan wykonania zadań planu 6-letniego

Grupa barwników	1945	1947	1949	1950	1953	1955	1955 wg. pl. 6-let.
Bezpośred. zwykle	7	49	75	68	80	96	100
Bezpośred. światło- trwałe	—	—	6	14	35	46	100
Kwasowe	6	34	36	81	54	110	100
Kwasowo-chromowe	2	38	52	59	60	65	100
Siarkowe	8	22	51	53	70	74	100
Kadziowe	—	—	2	4	13	34	100
Zasadowe	—	5	4	12	35	74	100
Naftoelanowe	—	8	28	59	85	115	100
Pigmenty	—	—	—	3	41	80	100

Szczegółowa sytuacja i osiągnięcia w poszczególnych grupach barwników przedstawiają się w sposób następujący:

Barwniki bezpośrednie zwykle — są naszym mocnym punktem o tyle, że, pomimo zlikwidowania ich produkcji w Woli Krzysztoporskiej i znacznego jej ograniczenia w Pabianicach, prawie wypełniamy wysokie zadania planu 6-letniego na tym odcinku.

Asortyment jest wprawdzie mniejszy od konkurencyjnego przedwojennego, jednak zupełnie wystarczający dla potrzeb krajowych. Importujemy tylko jeden barwnik, do którego brak nam półproduktu, natomiast eksportujemy niemal 30% naszej produkcji. Za wyjątkiem dwóch drobnych półproduktów resztę produkujemy całkowicie w kraju, aczkolwiek odczuwamy już niedobór niektórych podstawowych półproduktów, których rozbudowa opóźniła się. Barwniki bezpośrednie światłotrwale — są właściwie u nas zaniedbane. Zadań planu 6-letniego nie wypełniamy pod względem tonażu, ani też asortymentu. Import nasz jest dwa razy większy od eksportu i obejmuje bez porównania cenniejszy asortyment. Nie zdołaliśmy jeszcze odtworzyć asortymentu przedwojennego i w ostatnich latach niewiele produkuje się nowych marek.

Jeżeli chodzi o istniejący asortyment barwników światłotrwale, to powstał on głównie w okresie początkowym planu 3-letniego. Okres planu 6-letniego przyniósł niewiele nowego, w zasadzie z braku półproduktów oraz wydzielonego oddziału produkcyjnego, bez którego trudno sobie wyobrazić rozwój tej grupy barwników.

Podkreślić trzeba istotny wkład zakładów pabianickich w rozszerzenie asortymentu szlachetniejszych barwników na półwielką. Z barwników zwykłych i światłotrwale oraz kwasowych i częściowo kwasowo-chromowych Pabianice produkują udane mieszanek, które z powodzeniem konkurują z zagranicznymi.

Barwniki kwasowe. Produkcja tej grupy barwników ulega największym wahaniom, na skutek zmian zapotrzebowania ze strony przemysłu włókienniczego. Krajowa zdolność produkcyjna jest tutaj dość duża i dzięki wysokiemu zapotrzebowaniu oraz eksportowi zadania planu 6-letniego na r. 1955 w tej grupie barwników będą wykonane z nadwyżką.

Asortyment tej grupy jest dość stały w dziedziny barwników azowych i nie wymaga tutaj dalszego powiększania.

Okres planu 6-letniego przyniósł cenne rozszerzenie asortymentu o kilka barwników trójfenylometanowych w rodzaju błękitu patentowego AS i zieleni naftalinowej. Niestety nie wszystkie planowane barwniki z tej grupy są już opracowane przez Instytut. Nie realizujemy w ogóle produkcji barwników kwasowych antrachinowych, ponieważ nie posiadamy jeszcze pełnej dokumentacji technologicznej, w związku z czym inwestycje nie mogły nawet być rozpoczęte.

W konsekwencji, import szlachetnych barwników kwasowych jest jeszcze dość wysoki pod względem tonażu, a zwłaszcza asortymentu i w okresie najbliższych kilku lat nie należy się liczyć z jego zmniejszeniem.

Barwniki kwasowo-chromowe. W tej grupie barwników zadania planu 6-letniego były nieco za wysokie. Pod względem tonażu zaspokajamy potrzeby kraju z nadwyżką, a import barwników kwasowo-chromowych jest bardzo niewielki i przeszło dziesięć razy mniejszy od eksportu. Asortyment jest już oddawna równy przedwojnemu, brakuje nam do zadań usta-

wowych tylko 4 marek barwników, (a na dobrą sprawę wystarczyłoby tylko 1—2).

Wszystkie półprodukty są pochodzenia krajowego, jednakże zdolność produkcyjna niektórych jest już za mała. Do nowych barwników konieczne są nowe półprodukty i to dość skomplikowane, których na obecnych urządzeniach nie jesteśmy w stanie wyprodukować.

Barwniki siarkowe — miały być zcentralizowane w nowej fabryce w „Rokicie”, jednakże od zamiaru tego odstąpiono i zaopatrzenie kraju w dalszym ciągu opiera się na fabrykach istniejących, zwłaszcza „Borucie”.

Trzeba uznać, że zarówno „Boruta” jak i Pabianice wywiązują się ze swoich zadań dobrze. Produkcja barwników siarkowych rośnie głównie drogą usprawnień i rozszerzania wąskich gardeł przy okazji kapitalnych remontów. Inwestowano ostatnio tylko w jeden podstawowy barwnik — granat.

Zadania planu 6-letniego są pod względem tonażu zbyt wysokie. Niezależnie od tego nie wypełniliśmy ich w dwóch nowych markach — zieleni i błękitu, których produkcji nie umieliśmy dotąd zorganizować. Deficytowa jest również produkcja brunatu czerwonawego. We wszystkich innych markach posiadamy nadwyżki produkcyjne i eksport barwników siarkowych pod względem tonażu jest już wyższy od importu. Trzeba dodać, że przyczynił się do tego przemysł włókienniczy, który rezygnuje stopniowo z barwników siarkowych na rzecz innych szlachetniejszych.

Nasz asortyment barwników siarkowych jest bardzo ubogi w porównaniu z naszymi najbliższymi sąsiadami, tj. ZSRR i CSR i niestety poza błękitem i zielenią żadnych innych nowych asortymentów nie planowaliśmy. Wartość się tą grupą barwników zainteresować, ponieważ zagranicą osiąga się dzięki ich stosowaniu bardzo ładne, a nawet nieoczekiwane efekty, jak np. przy farbowaniu skór galanterijnych na rękawiczki itp.

Barwniki kadziowe — stanowią u nas dość niejednorodną grupę barwników. Obecnie prawie połowę produkcji stanowi oliwek kadziowy (antracenowy) C2G, zapotrzebowanie na który ostatnio tak spadło, że wskutek tego plan produkcji tej grupy barwników nie będzie prawdopodobnie w r. 1955 wykonany. Jest to dla przemysłu duży zawód, ponieważ w uruchomienie i opanowanie tej prostej ale niebezpiecznej produkcji włożono dużo wysiłku.

Do grupy barwników kadziowych należy błękit kadziowy 4B, czyli bromoindygo, produkowane do niedawna prowizorycznie. Obecnie produkcja tego barwnika montowana jest ponownie na nowym oddziale na dużą skalę.

Tak samo prowizoryczna na skalę półtechniczną produkcja błękitu helantrenowego RS również przenoszona jest na nowy oddział.

Ten nowy oddział barwników kadziowych ze swoim nowym asortymentem jest obecnie przedmiotem bardzo sprzecznych sądów. Niewątpliwie budowa jego znacznie się opóźniła, na skutek czego nie wykonamy zadań planu 6-letniego. Tak samo prawdą jest, że rozruch nowych barwników przebiega z wieloma trudnościami i w niektórych pozycjach nie osiągnęliśmy jeszcze założonych wydajności surowcowych ani zdolności produkcyjnej aparatury.

Tym niemniej faktem jest, że mamy już wielki oddział produkcyjny, że produkcję barwników kadziowych i to najtrudniejszych (żółty GOK, pomarańcz RK, róż R, brunat RRD) już rozpoczęliśmy i że z miesiąca na miesiąc sytuacja nasza się poprawia.

W bieżącym roku kończymy montaż drugiej części oddziału i osiągniemy potencjał produkcyjny rzędu prawie 80% zadań planu 6-letniego, przy czym asortyment tej drugiej części jest pod względem technologicznym znacznie łatwiejszy i opanowany już w skali półtechnicznej.

Niestety produkcja barwników kadziowych jeszcze w ciągu kilku lat uzależniona będzie od importu niektórych półproduktów i surowców, gdyż rozbudowa ich produkcji znacznie się opóźniła.

W każdym razie nowy oddział barwników kadziowych stanowi potężną i dość uniwersalną bazę aparaturową, która daje nam możliwość przeprowadzania rozmaitych skomplikowanych operacji technologicznych. Niewiele średnich państw może się taką bazą poszczycić.

Barwniki zasadowe — produkowane są we wszystkich trzech fabrykach, przede wszystkim jednak w „Borucie”, która po uruchomieniu nowego oddziału produkcyjnego barwników

trójfenylometanowych wypełniła dotkliwą lukę w zaopatrzeniu przemysłu włókienniczego, papierniczego i innych.

Zadań planu 6-letniego nie wykonamy pod względem ilości i również asortymentu, jednakże zdobyliśmy już wiele doświadczenia w tej coraz rzadszej specjalności i zyskaliśmy podstawy do rozbudowy produkcji barwników trójfenylometanowych w przyszłości.

W tej chwili opanowaną mamy produkcję zaledwie kilku barwników trójfenylometanowych zasadowych.

Niezbyt dobrze przedstawia się sprawa zaopatrzenia w niektóre półprodukty. Narazie musimy je importować, jednakże odpowiedni oddział produkcyjny jest już w budowie.

Barwniki naftoealanowe są naszym mocnym punktem. Produkcja ich wzrasta bardzo szybko i przekroczyła już znacznie zadania planu 6-letniego. Eksport barwników naftoealanowych stanowi 40% produkcji i jest kilkakrotnie wyższy od importu.

Pod względem asortymentu wykonujemy zadania planu 6-letniego zaledwie w 50%, a to na skutek znacznego opóźnienia inwestycji zarówno w zakresie naftoealanów, jak i zasad naftoealanowych. Cały przyrost produkcji został zrealizowany drogą usprawnień na istniejących oddziałach w „Borucie” i Woli Krzysztoporskiej.

Produkcja naftoealanów zabezpieczona jest własnymi półproduktami i będzie w bieżącym roku znacznie zwiększona, natomiast dla zasad naftoealanowych importujemy dwa półprodukty.

Niewielkich stosunkowo zadań planu 6-letniego dla pigmentów nie wykonamy pod względem tonażu i również asortymentu.

Jeżeli chodzi o asortyment pigmentów azowych, to podstawowe barwniki już posiadamy. Do nowych marek musimy mieć nowe półprodukty, produkcja których jednak zarówno w Woli Krzysztoporskiej jak w „Borucie” opóźnia się.

Jakość produkowanych obecnie pigmentów nie zawsze jest zadowalająca, szwankuje przemiał, a często odcień i sposób wykończenia dla różnych celów. Poprawa na tym odcinku może szybko przynieść znaczny wzrost tonażu i asortymentu produkcji. Może jednak wykonanie zadań ustawowych w r. 1955 nie byłoby możliwe, gdyby na produkowany asortyment pigmentów był większy zbył.

Sytuacja w tej chwili jest taka, że import stanowi jeszcze 50% produkcji, jednakże eksport naszych pigmentów sięga już 50% tonażu importu. Dotkliwą lukę w produkcji stanowi całkowity brak cennych pigmentów ftalocyjaninowych.

Uruchomienie i rozwój produkcji pigmentów jest bardzo wskazany ze względu na ich różnorodność i coraz nowe zastosowanie.

Do innych barwników należą nigrozyny, futraminy, barwniki tuszczowe, spożywcze i drzewne. Produkcja wszystkich tych grup pokrywa z nadwyżką zapotrzebowanie krajowe. Nigrozyny w 40% są nawet eksportowane.

P ó ł p r o d u k t y

6-letni plan produkcji półproduktów był arytmetyczną pochodną planu barwników i podobnie jak ten, był nierealny pod względem terminów.

Nie brano wówczas pod uwagę czasu potrzebnego na rozbudowę przemysłu, a terminy uruchamiania nowych wielkich oddziałów produkcyjnych ustalano na podstawie doświadczenia zdobytego przy odbudowie niewielkich zespołów produkcyjnych w warunkach całkowitej początkowo swobody dokumentacyjnej i finansowej.

W założeniach planu 6-letniego nie uwzględniano w ogóle aktualnego obecnie problemu wykorzystania krajowej bazy surowcowej węglpochodnych. O ile planowano pewien eksport barwników, o tyle z eksportu półproduktów świadomość a niesłusznie rezygnowano, zapominając, że eksport wielu półproduktów jest znacznie łatwiejszy i rentowniejszy od eksportu barwników. Nie uwzględniono również potrzeb innych przemysłów, jak farmaceutycznego, gumowego, spożywczego, drobnego i innych.

Realizacja następuje zgodnie z kierunkiem wytyczonym w planie 6-letnim, jednak odbiega mocno od ustalonych terminów.

Z przyczyn nie zawsze uzasadnionych i zrozumiałych opóźniła się budowa niektórych nawet prostych i masowych półproduktów, jak α -naftyloamina, p-nitrochlorobenzen, naftonat itp. Z drugiej strony uruchomiliśmy w terminie, względnie z niewielkim opóźnieniem, produkcję półproduktów o znacznie trudniejszej technologii, które nie mogą być w pełni wykorzystane, ponieważ opóźniła się budowa odpowiednich produktów końcowych.

W obecnej chwili produkujemy około 150 półproduktów w ilościach na ogół z trudem już pokrywających potrzeby krajowe. Eksport półproduktów jest narazie stosunkowo niewielki, podobnie zresztą jak i import. Na wyróżnienie zasługuje stały wzrost produkcji na oddziałach istniejących względnie odbudowanych do roku 1947. Dzięki nieustannym usprawnieniom, likwidowaniu wąskich gardeł, a niekiedy intensyfikacjom lub zmianom metod produkcji osiągnięto na wielu przedwojennych urządzeniach dwukrotny, a nawet i większy, wzrost zdolności produkcyjnych, jak np. na β -naftolu, kwasie H i gamma, benzydynie, hydrosulficie, nitro- i amino-związkach itd.

Inwestycje dały nam również kilka dużych oddziałów produkcyjnych.

Tonaż produkcji półproduktów jest obecnie przeszło 3-krotnie większy od przedwojennego. Przemysł barwnikarski zdaje sobie dobrze sprawę z tego, że rozwój produkcji półproduktów i największy obecnie wysiłek zarówno badawczy jak projektowy i inwestycyjny skierowany jest na szybki rozwój bazy półproduktów.

I n n e o s i ą g n i ę c i a t e c h n i c z n e

Przedstawione pokrótce osiągnięcia w tonażu i asortymencie barwników nie wyczerpują oczywiście wszystkiego i nie są w stanie zobrazować wysiłku włożonego w naszanowanie technologii, w poprawienie jakości i podniesienie wydajności surowcowej.

Musimy zrozumieć, że wszystko to odbywało się w bardzo prymitywnych i ciężkich warunkach. Przemysł barwnikarski nie należał do przemysłów priorytetowych i z najwyższym trudem musiał zdobywać surowce, materiały techniczne, budowlane i konstrukcyjne, aparaturę i przyrządy kontrolno-pomiarowe, a nawet sprzęt laboratoryjny i literaturę fachową.

Chemiczków — barwnikarzy mieliśmy przed wojną niewiele, wojna spowodowała poważne straty i w ciągu 6 lat zahamowała dopływ nowych sił, przy czym po wojnie nie wszyscy pozostali wrócili do przemysłu barwnikarskiego. W rezultacie olbrzymia praca odbudowy i rozwoju przemysłu barwników i półproduktów spadła na barki niewielu fachowców.

Jeżeli w tych warunkach tyle zostało zrobione, to jest to niewątpliwą zasługą zmian politycznych w naszym kraju. Zwycięski socjalizm stworzył atmosferę entuzjazmu i poświęcenia dla dobra społecznego, wciągnął do szeregów współpracowników i budowniczych przemysłu szerokie masy robotników, mistrzów i techników, odsuwanych dotychczas od rozwiązywania trudności i problemów organizacyjno-technicznych, i zainteresował ich zagadnieniami produkcyjnymi i gospodarczymi. Państwo przeznaczyło wreszcie nieosiągalne dotychczas środki finansowe na cele inwestycyjne i eksploatacyjne. To umożliwiło nadszpodziejanie szybki wzrost produkcji i niemniej żywiołową na początku odbudowę asortymentu barwników, nie produkowanego często od wielu lat i prawie już zapomnianego.

Oprócz osiągnięć techniczno-produkcyjnych na specjalne podkreślenie zasługują osiągnięcia z dziedziny:

a) Szkolenia zawodowego, które jest gwarancją dalszego rozwoju przemysłu. Od r. 1945 istnieją i rozwijają się w przemyśle barwnikarskim średnie szkoły techniczne w Zgierzu, Brzegu Dolnym, Żarowie i Pabianicach, które dostarczyły już przemysłowi barwnikarskiemu ponad 300 techników-chemików i mechaników oraz ponad 500 лаборantów, starszych aparatowych, czeladników i brzygadzystów. Kilkunastu wychowanków tych szkół ukończyło już studia wyższe względnie studiuje w kraju i zagranicą.

Nauczycielami przedmiotów zawodowych byli i są chemicy i mechanicy z fabryk.

Oprócz tego fabryki barwników przeszkoliły kilkudziesięciu robotników w technikum w Bytomiu i Gliwicach, zyskując w ten sposób techników doświadczonych i przywiązanych od dawna do przemysłu.

b) Badań naukowych prowadzonych przez Instytut Barwników i Półproduktów w Warszawie (z oddziałami przy „Borucie” i „Rokicie”), który opracował względnie odtworzył już sto kilkadziesiąt metod produkcji barwników i półproduktów wykorzystanych zarówno w przemyśle, jak i przy projektowaniu nowych oddziałów produkcyjnych. Trzeba zaznaczyć, że IBP pracuje w warunkach trudnych, często bez potrzebnej aparatury laboratoryjnej, a przede wszystkim półtechnicznej.

Szczupłość miejsca i kadr samodzielnych pracowników naukowych bardzo opóźniła wykonanie 6-letniego planu prac badawczych.

IBP nawiązał ostatnio kontakty naukowe i organizacyjne z uczelniami wyższymi, rozszerzając w ten sposób swoje możliwości badawcze.

c) Projektowania urządzeń, oddziałów i zakładów produkcyjnych przez oddziały Biprochemu w Zgierzu i Wrocławiu, które mimo niedostatecznych sił i środków dały już przemysłowi barwnikarskiemu kilkaset tysięcy metrów sześciennych budynków produkcyjnych i pomocniczych oraz wiele oryginalnych konstrukcji aparatury, zyskując coraz większe doświadczenie w projektowaniu.

Warto podkreślić, że wszystkie powojenne inwestycje zostały zaprojektowane przez własnych konstruktorów i projektantów.

d) Podniesienia poziomu BHP, które w każdym zakładzie barwnikarskim było bardzo zaniedbane. Obecnie na wielu oddziałach wprowadzono już właściwą wentylację i ogrzewanie, hermetyzację aparatury, odprowadzanie ścieków itp., nie mówiąc już o oświetleniu czy zabezpieczeniach mechanicznych. Fabryki znajdują się pod opieką Akademii Medycznej w Łodzi, która przeprowadza stałe okresowe badania zdrowia pracowników, badania nad stężeniem szkodliwych par i gazów w oddziałach produkcyjnych i na zewnątrz oraz opracowuje wskazówki BHP.

Niestety nie wszystkie dawne zaniedbania zostały już usunięte, ale opracowano długofalowy plan poprawy warunków BHP na zakładach, który konsekwentnie się realizuje.

Trudności i przeszkody w rozwoju

Pomimo niewątpliwych i dużych sukcesów rozbudowa przemysłu barwnikarskiego nie przebiegała tak szybko, jak przewidywały plany. Przyczyny tego były różne. Do najpoważniejszych należą:

1. Zbyt późne zorganizowanie Instytutu Barwników i Półproduktów, za słabe wyposażenie go w kadry i pracownie laboratoryjne i półtechniczne, a jednocześnie za słabe wykorzystywanie posiadanych sił i środków. Ponadto niedostateczne powiązanie Instytutu z odbiorcami barwników i z potencjałem naukowym uczelni wyższych, na skutek czego Instytut ograniczał się wyłącznie do odtwarzania metod znanych i opisanych w literaturze, a nie zajmował się pracami oryginalnymi i problemowymi.

2. Zbyt późne wydzielenie oddziału Biprochem zajmującego się projektowaniem zakładów barwnikarskich i za słaby przydział fachowców chemików i z innych specjalności, wskutek czego projektowanie przebiega z opóźnieniem i nie zawsze stoi na odpowiednim poziomie.

3. Niezadowolający przebieg inwestycji, czego najlepszym wyrazem jest wykorzystanie niespełna 60% kredytów inwestycyjnych przyznanych przemysłowi barwników i półproduktów w planie 6-letnim. Niedociągnięcia dotyczą nie tylko urządzeń produkcyjnych, ale i w wielkim stopniu pomocniczych, jak energetyka, magazyny, transport wewnątrzzakładowy, urządzenie terenu fabrycznego, a przede wszystkim budowa osie-

dli robotniczych, których niewystarczająca ilość jest główną przyczyną niedostatecznego dopływu pracowników.

4. Słabe zainteresowanie przemysłu hutniczego i maszynowego, nie dostarczającego aparatury chemicznej z tworzyw szlachetnych, bez których dalszy postęp w przemyśle barwnikarskim nie jest możliwy. Chodzi tutaj o stałe kwaso- i lu-goodoporne, o wykładziny szlachetne i szczeliwa, o emalie, o aparaturę wysokociśnieniową, młyny, filtry ciśnieniowe, suszarnie rozpryskowe, aparaturę o działaniu ciągłym, dobrą armaturę, przyrządy kontrolno-pomiarowe itp.

Żaden postęp, nowa technika, modernizacja metod produkcji czy obniżka kosztów nie będzie możliwa bez wydajnej i szybkiej pomocy przemysłu budowy maszyn i aparatury chemicznej.

5. Brak niektórych surowców dla barwników szlachetnych.

6. Częste i duże wahania w zbycie barwników w kraju i zagranicą, co utrudnia ułożenie długofalowego planu wykorzystania zdolności produkcyjnej urządzeń istniejących i budowy nowych.

7. Zbyt powolne narastanie fachowych kadr robotniczych i technicznych, zarówno w produkcji, jak w pracach badawczych i projektowaniu.

8. Niedociągnięcia w organizacji produkcji, które wyrażają się w słabym przygotowywaniu do uruchomienia nowych produkcji, w niedostatecznym wykorzystywaniu współzawodnictwa pracy, ruchu racjonalizatorskiego, planowania wewnątrzzakładowego, upowszechniania przodujących metod pracy itp. środków socjalistycznego kierowania produkcją, zapewniających sprawne, terminowe i pełne wykonywanie wszystkich zadań planowych.

Usunięcie przedstawionych przeszkód i trudności nie tylko przyczyni się do szybkiej likwidacji opóźnień i wyrównania braków, ale otworzy również przed przemysłem barwnikarskim nowe perspektywy rozwojowe.

Zakończenie

W pierwszym dziesięcioleciu kończymy jednocześnie bardzo ważny etap w naszym życiu politycznym i gospodarczym. Sześćioletni plan budowy podstaw socjalizmu za kilka miesięcy będzie wykonany. Przemysł barwników i półproduktów nie wykona go wprawdzie w 100%, ale w budowę podstaw socjalizmu da wkład duży i rzetelny.

Potrzeby krajowe na barwniki zaspokoi w 90%, a import brakujących barwników wyrówna eksportem nadwyżek. W przedstawionych powyżej i znanych nam dobrze warunkach jest to sukces duży.

Ale wchodzimy jednocześnie w okres ostatnich przygotowań do nowego planu 5-letniego. Warto jeszcze raz przyjrzeć się swojej pracy w ubiegłym okresie, wyłowić rzeczy cenne, przeanalizować przyczyny zaniedbań i w szerokiej publicznej dyskusji ustalić plan, warunki i metody pracy takie, aby nie tylko zaległości wyrównać, ale i z nowych zadań wywiązać się jak najlepiej.

Polski przemysł farb i lakierów w ostatnim dziesięcioleciu

Z. Klonowski

667.6/8

Do chwili zakończenia pierwszej wojny światowej brak było w Polsce warunków sprzyjających rozwojowi przemysłu, a tym samym m. in. i produkcji farb i lakierów w skali fabrycznej. Zaborcy dążyli bowiem wytrwale do ograniczenia zadań gospodarczych ziem rdzennie polskich wyłącznie do produkcji artykułów spożywczych i dostawy surowców naturalnego pochodzenia.

Wyraźniejsza poprawa nie zaznaczyła się również w międzywojennym dwudziestoleciu. Ówczesne władze nasze nie doceniały należycie znaczenia, jakie dla całokształtu gospodarki narodowej kraju i jego uprzemysłowienia posiada własny odpowiednio rozbudowany przemysł farb i lakierów.

Należy przy tym podkreślić, że przemysł lakierniczy w okresie międzywojennym opierał się w przeważającej mierze na półproduktach, surowcach, a zwłaszcza żywicach lakierowych pochodzących z importu. Większość naszych ówczesnych wytwórni była filiami i ekspozyturami zagranicznych koncernów, polskie zaś wytwórnie w licznych przypadkach bazowały na zagranicznych licencjach i patentach. Takie wytwórnie, jak „Lutz” w Krakowie, czy „Temperol” w Warszawie uzależniały

swoją politykę produkcyjną od ośrodków dyspozycyjnych znajdujących się poza granicami naszego kraju. Jednak nawet w tych warunkach kilka naszych fabryk wspomnianych wyrobów wykazało wiele inicjatywy i dało dowód dużej prężności rozwojowej. Samorzutnie bez pomocy państwowej podjęły one walkę z importem wielu odmian wyrobów lakierniczych, modernizując w tym celu swoją recepturę oraz postępowania produkcyjne, rozbudowując laboratoria badawcze i reorganizując sposób obsługi użytkowników farb i lakierów.

Dorobek ten w znacznym stopniu zniszczyły zarządzenia okupanta wydane przed jego ucieczką z Polski. Spośród fabryk lakierów ucierpiały najbardziej większe i lepiej wyposażone. Ich szczupłe kadry zawodowe (w okresie dowojennym nie było chyba więcej niż 20—25 inżynierów-chemików zatrudnionych w przemyśle lakierniczym) zostały jeszcze bardziej pomniejszone. Aparatura badawcza, księgozbiory i bardziej nowoczesne maszyny, urządzenia produkcyjne, a również surowce, półprodukty, wyroby gotowe i opakowania uległy ewakuacji lub zniszczeniu. Dotkliwie straty poniosły również fabryki ultramaryny: z urządzeń i budowli wytwórni

Tablica 1. Produkcja globalna

Lata	1937	1945	1946	1947	1948	1949	1950	1951	1952	1953	1954	1955	1956
	100	8	32	64	128	225	429	532	617	723	723	835*)	1691*)

*) planowane

warszawskiej pozostały tylko gruzy, fabryka w Kaliszu uszkodzona została bardzo znacznie, najmniejsze, aczkolwiek poważne, były straty zakładów pruszkowskich. Rozgrabienu i zniszczeniu uległy instalacje fabryki w Szczakowie produkującej najlepszą biel cynkową. Straty podobnej wytwórni w Będzinie i fabryki farb ziemnych „Fidor” były mniej dotkliwe.

Przytoczone szczegóły wraz z tymi, które opublikowano swego czasu (1), charakteryzują stan, w jakim poczynając od stycznia 1945 roku grupy operacyjne Polski Ludowej przejmować zaczęły fabryki farb i lakierów położone na obszarach naszego odrodzonego państwa.

Odbudowa zakładów i organizacja podstaw produkcji

W lipcu 1945 roku utworzone zostało Zjednoczenie Przemysłu Farb i Lakierów. Przejęto ono pod swój zarząd 11 fabryk farb i lakierów, dwie wytwórnie bieli cynkowej, trzy ultramaryny, jedną produkującą farby ziemne i dwie fabryki farb chromowych. Kierownictwo pozostałych zakładów z omawianego tu zakresu produkcji, przeważnie mało wydajnych i prymitywnie urządzonych, powierzono zostało gestii właściwych władz terenowych.

W tym okresie zdano sobie sprawę, że z troską o rozszerzenie niezbędnej bazy surowcowej wiązać się winna ściśle dbałość o sposób jej wykorzystania przez należyte przygotowanie do spełnienia zadania tego najszerzych, a przede wszystkim młodych kadr zawodowych. W związku z tym wyjednano zgodę Politechniki Śląskiej na uzupełnienie jej zakresu nauczania przez podjęcie w roku 1946 przez dr K. Paiewskiego wykładów poświęconych technologii farb i lakierów (3). Od paru lat są one prowadzone przy Politechnice Wrocławskiej przez dyr. B. Jaeszkę. Przedmiot ten do wyzwolenia nie był uwzględniony w programach uczelni polskich.

Jednocześnie m. in. również w celach dydaktycznych utworzone zostało Laboratorium Analityczno-Badawcze (4). Pracownia ta ułatwiła doksztalcenie pracowników wytwórni lakierów i umożliwiła studentom przeprowadzanie ćwiczeń, odbywanie praktyk i wykonywanie prac dyplomowych z zakresu wiedzy o lakierach. W niej też ześrodkowano ocenę surowców, półproduktów i wyrobów gotowych, a również opracowywanie receptury.

W latach 1945 i 1946 centralne zaopatrzenie wytwórni lakierniczych w surowce natrafiało na ogół na duże trudności. Każda z fabryk czyniła zakupy na własną rękę i posługiwała się swoją dawną odrębną recepturą. Stopniowe ujednolicenie składu lakierów i emalii stało się możliwe dopiero po podjęciu przez przemysł tworzyw sztucznych wyrobu żywic fenolowych i ftalowych i po wydatniejszym zwiększeniu się dostaw siemienia lnianego z naszych łośni. Jednocześnie przystąpiono do sprofilowania zakładów produkujących farby i lakiery w zależności od ich możliwości. Pracę tę wykonał zespół specjalistów w ciągu roku 1949 dbając przy tym również o zapewnienie poprawy jakości wyrobów lakierniczych.

Zapewnienie wzrostu produkcji i rozbudowa asortymentu

Poczynając od roku 1948 coraz wyraźniej przejawiać się zaczęły wyniki szybkiej realizacji naszych narodowych planów gospodarczych. Przemysł farb i lakierów odczuł to śledząc wzrost ogólnego zapotrzebowania na jego wyroby i rejestrując rodzaj zgłaszanych potrzeb. Wynikające stąd wnioski wskazywały na konieczność intensyfikacji tempa produkcji i przygotowania jej do tego, że w ciągu szeregu lat najbliższych mnożyć się będą ządania zmuszające do podjęcia wyrobu coraz to innych odmian farb i emalii, które dotychczas w kraju naszym nie były produkowane.

Sprostanie tym zadaniom wymagało pokonania wielu trudności. Wzrost produkcji globalnej osiągnięto przez rozbudowę parku maszynowego, urządzeń warzelni i pomieszczeń magazynowych, zmechanizowanie transportu, położenie szczegól-

nego nacisku na rozwój współzawodnictwa, kierowanie ruchem racjonalizatorskim i zmniejszenie strat produkcyjnych, które w ciągu kilku lat zredukowano stopniowo z około 7% do 3%. Dzięki tym posunięciom wydajność pracy robotnika na zakładach podległych Zjednoczeniu Przemysłu Farb i Lakierów, przekształconego w roku 1951 w Zarząd Przemysłu Farb i Lakierów, wzrosła kilkakrotnie w stosunku do przedwojennej. Obecnie jest ona blisko trzykrotnie większa od tej, którą uzyskuje się w tychże fabrykach w NRD. O rozmiarze wzrostu ogólnej produkcji zakładów podległych Z. P. F. i L. w okresie 1945 — 1954 orientują dane zawarte w tablicy 1, w której produkcja uzyskana w roku 1937 wyrażona została liczą 100.

Przyrost produkcji farb i lakierów dotrzymał kroku wzrostowi zapotrzebowania na te wyroby ze strony sektora państwowego oddając nadmiar na potrzeby innych odbiorców. Nad jakością dostaw czuwały działy TK i zespoły specjalistów zajmujące się ustalaniem warunków technicznych na materiały wyjściowe i wyroby gotowe, opracowywaniem jednolitej receptury, postępowań produkcyjnych i okresową rewizją składu wyrobów gotowych.

Szczególnie trudne było zadanie Komisji Recepturowej. Musiała ona bowiem zapewnić każdemu ze wspomnianych produktów własności ustalone dla niego w dotyczących go warunkach technicznych pomimo, że, jak już parokrotnie zaznaczono, baza surowcowa przemysłu lakierów była bardzo ograniczona, przy czym jakość poszczególnych dostępnych materiałów wyjściowych ulegała stale wahaniom i nieraz w granicach niedopuszczalnych. Zmusiło to Komisję Recepturową do opracowywania dla wielu wyrobów, dwóch, trzech lub nawet czterech wariantów recept, by dzięki temu przygotować się bądź na ewentualność zmiany pewnej określonej własności jakiegoś składnika, bądź też na niedopisanie jego dostawy, co zmuszało do korzystania z surowców zastępczych.

W związku ze stałym wzrostem zagadnień, jakie należało rozwiązywać na drodze badawczej, utworzone zostało w końcu 1951 r. Centralne Laboratorium Badawcze Farb i Lakierów, które wykorzystало kadry i przedpracę Laboratorium Analityczno-Badawczego Zjednoczenia i w roku 1953 przekształcone zostało w Instytut Farb i Lakierów.

Jak już wspomniano w okresie międzywojennym przemysł bazował w przeważającej mierze na surowcach importowanych. Dopiero teraz można było przystąpić do zrealizowania nie tylko produkcji wielu trudnych żywic lakierniczych typu alkilowego czy fenolo-formaldehidowego, lecz również szeregu plastyfikatorów, rozcieńczalników i innych środków pomocniczych, stwarzając w ten sposób realną krajową bazę wyjściową dla przemysłu lakierniczego.

Ten stan rzeczy umożliwił nam opanowanie i produkcję wielu nowoczesnych artykułów lakierniczych przeznaczonych dla nowych naszych potężnych przemysłów, jak motoryzacja, okrętownictwo, przemysł elektrotechniczny, dla których w tej chwili dostarczane są setki nowych asortymentów farb i lakierów. Możliwości te uzyskano na drodze opracowywania metod uszlachetniania własności surowców pochodzenia naturalnego, poszerzenia asortymentu żywic fenolowych i ftalowych i wprowadzenia pewnych zmian do dawnych reżimów produkcyjnych na lakiery bezbarwne i pigmentowane.

Warto w tym miejscu podkreślić, że wiele z wyżej wspomnianych przemysłów zbudowanych przy pomocy ZSRR postawiło trudne warunki odbiorcze na wyroby lakiernicze określone normami. Spowodowała to okoliczność, że rzadziej warunki techniczne na farby, lakiery i emalie ustalały dla tych wyrobów takie własności, jakie je charakteryzują w przypadku, gdy w skład ich wchodzić będą surowce stosowane w ZSRR, którymi kraj nasz nie dysponuje.

Przemysł lakierniczy jest w zasadzie przemysłem przetwórczym, bazującym na produktach wielkiej syntezy chemicznej, przemysłu tworzyw sztucznych, przemysłu hutniczego (biel cynkowa) i przemysłu nieorganicznego.

Zadaniem więc Instytutu będzie postawienie przed przemysłami współdziałającymi wytycznych produkcyjnych, dotyczą-

cych nie tylko wielkości produkcji asortymentów, ale również strukturalnej budowy, co ma specjalne znaczenie w przypadku związków wielkocząsteczkowych.

Kierunki dalszej pracy

Jak już wspomniano na początku niniejszego referatu, w Polsce przemysł farb i lakierów wejść mógł na drogę zapewniającą mu pożądaną postać dopiero znacznie później, niż to miało miejsce w wielu innych krajach. Skutki tego stanu rzeczy dają odczuć się obecnie ujemnie zwłaszcza w przypadkach, gdy chodzi o lakiernicze wykańczanie powierzchni wyrobów przeznaczonych na eksport do krajów stawiających duże wymagania w stosunku do powłok lakierowych. Polski przemysł lakierów musi przeto obecnie dołożyć usilnych starań w celu szybkiego zlikwidowania różnych niepożądanych następstw wspomnianego opóźnienia przez usunięcie jego głównej przyczyny. Wynikła ona przede wszystkim z niedostatecznego docenienia konieczności zapewnienia polskiemu przemysłowi lakierów warunków pracy sprzyjających rozwojowi naukowego sposobu ujmowania podstaw receptury i metod produkcyjnych. Niedociągnięcie to usuwane jest ostatnio przez zacieśnianie zbyt luźnego dotychczas kontaktu z różnymi działami nauk ścisłych. Nastąpić to musi w tym stopniu, aby i w Polsce można było stwierdzić, że wyrób farb i lakierów wkroczył już zdecydowanie na drogę określaną jako etap naukowego rozwoju tej produkcji.

Pragnąc aby to nastąpiło jak najszybciej, kierownictwo przemysłu farb i lakierów poświęca wiele uwagi stworzeniu warunków, które ułatwią osiągnięcie tego celu. M. in. kładziony jest szczególny nacisk na rozbudowę laboratoriów przyfabrycznych i Instytutu Farb i Lakierów oraz na pogłębianie poziomu wiedzy teoretycznej młodych kadr technicznych. Jako pewną przedpracę wykonaną w tym kierunku można uznać wydanie w okresie od wyzwolenia 12 publikacji książkowych, których autorami są pracownicy przemysłu farb i lakierów. Drugą sprawą, która jednocześnie zaabsorbowała ten przemysł w stopniu nie mniejszym, będzie wytypowanie dla każdej grupy nowych wyrobów lakierowych najwłaściwszych sposobów wytwarzania z nich pokryć i ustalanie dla świeżo wykonanych wymalowań warunków najbardziej sprzyjających otrzymaniu z nich powłok pełnowartościowych.

Biorąc pod uwagę stopień zaawansowania prac w przemysłach, które zapewnić mają dostawę nowoczesnych lakierowych produktów błonotwórczych, przemysł farb i lakierów ustalił kolejność produkcji wyrobów, jakie wytwarzać będzie na podstawie tych surowców w latach 1956—1960 w ilościach coraz pokątniejszych i rozbudowując ich asortyment. Najwcześniej ukażą się lakiery chlorokauczukowe, melaminowe, winylowe o różnym zastosowaniu, mocznikowe i szeroko rozbudowany będzie rodzaj lakierów i emalii na żywicach ftalowych, fenolowych i krezolowych. Przyczyni się to do wydatnego zredukowania zużycia deficytowego oleju lnianego, a w niejednym przypadku do zwiększenia wartości usługowej wyrobów lakierowych przeznaczonych do spełniania zadań specjalnych, wyrabianych dotychczas z surowców chwilowo dostępnych lecz mniej odpowiednich.

W odniesieniu do lakierów, których skład nie będzie musiał ulec zmianom o charakterze zasadniczym, planuje się systematyczne polepszenie ich jakości przez bardziej naukowy niż to miało miejsce dotychczas sposób ujęcia szczegółów ich receptury i metod wytwarzania.

Co się tyczy farb i lakierów przeznaczonych do konserwacji żelaza i metali lekkich prowadzone będą nadal prace, które zapewnić mają zwiększenie stopnia ochronnego wpływu tych wyrobów i przedłużenie okresu jego trwania ze szczególnym uwzględnieniem surowców krajowych.

Osobny dział w produkcji zaplanowanej na najbliższe pięć lat stanowić będą wyroby lakierowe nie mogące liczyć na zbyt masowy lecz pomimo to ważne z uwagi na znaczenie usług technicznych lub ze względów importowych. Mamy tu na myśli lakiery i emalie na różne wyroby galanteryjne, zabawki, przyrządy naukowe, urządzenia rezonansowe, instrumenty muzyczne lub mające za zadanie przeciwdziałać oblodzeniu samolotów, wskazywać naprężenia powstające w elementach maszyn podczas pracy, temperaturę podłoża, ułatwiać orientację w ciemności, działać bakteriobójczo, nasycać różne tkaniny, papiery i kartony oraz przeznaczone do innych zastosowań.

Tematyka z zakresu pigmentów uклада się już obecnie w dwóch kierunkach: ulepszenia i racjonalizacji metod wy-

twarzania pigmentów i opracowania nowoczesnych sposobów dyspersji tych produktów na podstawie przesłanek wynikających z twierdzeń chemii fizycznej. W zakresie pierwszym planowane jest przede wszystkim unowocześnienie postępowań produkcyjnych farb ziemnych, żelazowych, chromowych i ultramaryny, w drugim zaś dyspersji pigmentów w spoiwach przy zastosowaniu produktów powierzchniowo czynnych, a również rozpraszanie pigmentów w nitrocelulozie i szelaku w celu zaoszczędzenia pracy urządzeń rozcierających. Odrębny dział tematyki badawczej stanowić będzie badanie krajowych złóż pewnych minerałów w celu ustalenia możliwości wykorzystania tych kopalin jako obciążników i wypełniaczy farb i emalii.

W obecnej chwili na całym świecie prowadzone są intensywne prace zdążające do wyeliminowania olejów roślinnych z przemysłu lakierniczego, bądź wprowadzenie ich w postaci przerobionej do wyrobów lakierniczych.

Ten kierunek badań, a w szczególności prace nad styrenowaniem olejów roślinnych, prace nad wyrobami emulsyjnymi, winny znaleźć się na pierwszym planie.

Przemysł lakierowy w najbliższym planie 5-letnim będzie notował dalszy, poważny wzrost produkcji, w związku z tym zagadnienie maszyn przetwórczych winno się również znaleźć w orbicie zainteresowań i prac instytutu.

Wytypowanie najbardziej ekonomicznych maszyn, które wykonane zostaną bądź przez krajowy przemysł maszynowy, bądź sprowadzone z importu, będzie miało decydujący wpływ na kształtowanie się kosztów własnych na jednostkę wyrobu.

Zagadnienia ekonomiczne, zagadnienie obniżki kosztów wyrobów, wymagać będą zorganizowania specjalnej placówki śledzącej postępy w tej dziedzinie nie tylko w naszym przemyśle, ale również w przemysłach zagranicą. Wyciąganie wniosków, proponowanie dróg najbardziej słuszych dla naszych warunków — to również jedno z wielu węzłowych zagadnień, które winny być zrealizowane w najbliższym planie.

Z uwagi na powiększanie się rozmiarów poszczególnych działów produkcyjnych w fabrykach farb suchych i wytwórniach lakierów, coraz większą aktualność nabiera zagadnienie walki z pyłem, nadmierną ilością par rozpuszczalników w powietrzu wewnątrz pomieszczeń produkcyjnych, produktami rozkładu powstającymi podczas procesów wykonywanych przy produkcji lakierów i z możliwością powstawania zatrut na innej drodze lub samozapalono. Stanowić to będzie oddzielny dział tematyki interwencyjnej w okresie najbliższej pięcioletki.

Realizacja naszkicowanych zamierzeń przemysłu farb i lakierów wymaga uprzedniego zapewnienia jego Instytutowi Branżowemu różnorodnych warunków umożliwiających sprostanie zaplanowanym zadaniom w sposób pożądaną i w wymaganych terminach.

Projektowany wzrost produkcji globalnej zakładów podległych Zarządowi Przemysłu Farb i Lakierów w okresie najbliższych lat pięciu przedstawiony jest w tablicy 2.

Tablica 2. Produkcja ogólna w najbliższym pięcioleciu

Lata:	1947	1956	1957	1958	1959	1960
Wyroby lakierowe i farby olejne	100	447	475	531	644	731
Farby suche	100	264	280	280	310	351

W celu zapewnienia możliwości wykonania tego planu poza rozbudową i modernizacją zakładów istniejących w ciągu pierwszego dziesięciolecia położono podwaliny pod nowe zakłady produkcyjne i rozpoczęto realizację największej wytwórni wyrobów lakierniczych, której zdolność produkcyjna równać się będzie zdolności fabryk istniejących. Ten nowoczesny zakład, jeden z największych w Europie, pierwsze tony wyrobów dostarczy w pierwszym roku nowej pięcioletki.

Literatura

1. Z. Klonowski, *Przem. Chem.*, II(25), 5 (1946)
2. Z. Klonowski, *Przegl. Chem.*, V, 32 (1947)
3. M. Taniewski, *Przegl. Chem.*, V 68 (1947)
4. Z. Klonowski, *Przem. Chem.*, I(24), 88 (1945)
5. M. Knopf, *Przem. Chem.*, III(26), 373 (1947)

Niektóre problemy surowcowe i ekonomiczne produkcji olefin gazowych dla syntezy chemicznej

K. Barański

Ministerstwo Górnictwa

661.716.2:66.012.7

Obserwowany od wielu lat stały postęp i rozwój syntezy opartej na wyzyskaniu węglowodorów C_1 do C_4 wywrze niewątpliwie poważny wpływ na kształtowanie się rozwoju polskiego przemysłu chemicznego.

W rozważaniu zagadnień syntezy, która wymaga jako podstawowego surowca węglowodorów szeregu C_nH_{2n} zawierających jeden do czterech atomów węgla w cząsteczce, najłatwiej będzie podsumować potrzeby. Nielatwą sprawą jest ustalenie właściwych i realnych takich zasadniczych elementów planu rozwojowego jak:

- rodzaj surowca, jego ilość i źródła dla produkcji olefin C_1 do C_4 ,
- koszt produkcji olefin,
- efekt ekonomiczny przeróbki olefin C_1 do C_4 na poszczególne zakładane w planach produkcyjnych gotowe wytwory przemysłu chemicznego.

Jasne skryształowanie tych wszystkich danych, które są konieczne do ustalenia ekonomicznych założeń rozwojowych, jest u nas trudne, szczególnie z powodu braku wszechstronnego rozeznania surowcowego dla produkcji olefin C_1 do C_4 .

Ten brak rozeznania i zabezpieczenia surowców do produkcji odpowiedniej ilości olefin, tak w okresie realizacji zadań nowego gospodarczego planu pięcioletniego jak i w perspektywie lat dalszych, oraz brak wielokierunkowych prac badawczych nad zagadnieniem otrzymywania olefin gazowych dla syntezy uniemożliwiają wyciągnięcie odpowiednich wniosków ekonomicznych.

Studia literatury i analizowanie artykułów z prasy technicznej oraz notowań układu cen światowych produktów z syntezy olefinowej i surowców do tej syntezy mogą dostarczyć materiałów tylko bardzo ogólnie orientujących o tych zagadnieniach ekonomicznych, które powinny być wstępem do nakreślenia właściwego kierunku prac badawczych.

Wiadomości w prasie zagranicznej z ostatnich lat na temat produkcji olefin C_1 — C_4 pozwalają nam wyciągnąć tylko pewne wnioski ułatwiające wytypowanie najbardziej właściwego dla nas surowca.

Dopełnieniem studiów literatury i rozważań nad zbilansowaniem źródeł surowcowych muszą być prace badawcze rozwinięte w oparciu o te surowce, które zapewniłyby odpowiednią produkcję olefin C_1 — C_4 dla należytego rozwoju przemysłu syntezy chemicznej. Zanalizujemy więc krótko pewne dane, które nasuwa nam literatura i czasopisma odnośnie strony ekonomicznej i surowcowej jako interesujące dla nas przy rozważaniu zagadnienia produkcji olefin C_1 — C_4 . Z danych tych wyciągniemy dla wywołania dyskusji pewne ogólne wnioski zmierzające do nakreślenia w pierwszym rzędzie najbardziej właściwego w naszych warunkach kierunku prac badawczych. Zaczniemy od krótkiej analizy cen światowych.

Ceny światowe za alkeny i alkanany C_2 — C_4 ¹⁶⁾

Przeglądanie artykułów technicznych od mniej więcej roku 1950 wskazuje, że w oparciu o notowania dolarowe na światowych rynkach handlowych najniższa cena za etylen kształtowała się około 75 dolarów za tonę. Nawet wzrost notowań ceny etylenu w roku 1954 do ~ 100 dolarów za tonę zapewniał jeszcze podstawę dużej rentowności produkcji z etylenu takiego zasadniczego asortymentu surowców dla dalszej wytwórczości chemicznej, jak alkohol etylowy, kwas octowy, aldehyd octowy, butadien, polietylen, tlenek etylenu i z niego: etanolaminy, glikol etylenowy, środki czyszczące i piorące, akrylonitryl, dwuchloroetylen.

Ceny z roku 1954 za alkanany wykazują, że butany w cenie 62 dolary za tonę dają niewątpliwą podstawę do ekonomicznego

kształtowania się dalszych czynników, które składają się na zapewnienie rentowności syntezy opierającej się na butanach jako surowcu do otrzymywania butylenów dla syntezy butadienu, do produkcji środków czyszczących, materiałów izolacyjnych i innych.

Najwyższa notowana w roku 1955 cena propanu w wysokości około 40 dolarów za tonę (przy przeważającym w Stanach Zjednoczonych udziale propanu¹³⁾ jako surowca do wytwarzania etylenu) wskazuje, że nawet ta cena propanu stwarza podstawę dodatnich wyników ekonomicznych wytwórczości chemicznej z etylenu, a może i z acetylenu. Do uzasadnienia tego ostatniego wniosku należy wziąć pod uwagę, że koszty inwestycyjne produkcji acetylenu z etanu i propanu (przez krakowanie termiczne w temperaturze około 1100°C metodą Wulffa) są niższe o 30% od kosztów inwestycyjnych dla produkcji acetylenu z metanu także metodą Wulffa. Jeżeli uwzględnimy przy tym, że wydajność acetylenu z etanu i etanu jest znacznie wyższa aniżeli z metanu¹⁵⁾, gdyż ze 100 kg etanu można otrzymać około 49 kg acetylenu, a ze 100 kg propanu dochodzi się do 40 kg acetylenu, podczas gdy ze 100 kg metanu wydajność acetylenu dochodzi do 26 kg, to otrzymamy słuszne podstawy do przypuszczeń, że tanie źródło propanu i etanu to jeszcze większe zabezpieczenie rentowności syntezy acetylenowej aniżeli metan. Według danych zachodnio-niemieckich produkcja etylenu z karbidu przez uwodornienie acetylenu daje bardzo drogi etylen, w cenie 250 do 370 dolarów za tonę. Koszt etylenu wytwarzanego w Niemczech Zachodnich z gazu koksowniczego kształtuje się na około 125 dolarów za tonę¹⁶⁾. Widzimy więc, że i etylen w cenie 125 dolarów za tonę daje ekonomiczną podstawę do rozwoju syntezy z etylenu.

Interesujące jest, że Stany Zjednoczone produkują najtańszy etylen w cenie 75 dolarów za tonę, a średnia cena za olefiny C_2 — C_4 w roku 1950 kształtowała się w tym kraju na wysokości ~ 125 dolarów za tonę. W roku 1954 cena za propylen obniżyła się do 75 dolarów za tonę. Na te niskie ceny olefin C_2 — C_4 składa się niewątpliwie prócz wielkiej skali produkcyjnej także źródło surowcowe. Tym podstawowym źródłem jest gaz ziemny¹¹⁾, który dostarcza alkanów C_1 — C_4 . W Stanach Zjednoczonych w ogólnej produkcji węglowodorów C_2 — C_4 z gazu ziemnego i z gazów przemysłu przeróbki ropy naftowej zużytkowane dla syntezy alkanów i alkenów C_2 — C_4 otrzymywane z przeróbki ropy naftowej partycypują tylko w 15%. Podstawą produkcji taniego etanu, propanu i butanów jest tam gaz ziemny.

Surowce i rozważania ekonomiczne

Ten krótki przegląd cen za olefiny wytwarzane przemysłowo z różnych surowców nasuwa niewątpliwie słuszny wniosek, że celowe jest zainteresowanie się alkanami C_2 — C_4 z gazu ziemnego i węglowodorami C_2 — C_4 z przemysłu przeróbki ropy naftowej, który wytwarza je pośrednio lub ubocznie. Także wykorzystanie etylenu z gazu koksowniczego przy równoczesnym wykorzystaniu wodoru może dać ekonomiczną podstawę dla syntezy olefinowej.

W Polsce większość chemików i interesujących się problemem rozwoju syntezy olefin C_2 — C_4 oczekuje, że główną bazą surowcową dla tej gałęzi przemysłu chemicznego, który rozwinął się w świecie z petrochemii, powinna być ropa naftowa, tak jak ma to miejsce np. w Anglii. W obecnym stanie naszej produkcji i planów wydobywania ropy naftowej oraz w oparciu o przyjęte procesy technologiczne i wielkość przeróbki ropy naftowej nie znajdzie się dostatecznych realnych podstaw dla otrzymywania z tego źródła odpowiedniej ilości alkanów i alkenów C_2 — C_4 w krajowych rafineriach. Niewątpliwie ciekawe byłoby jakie surowce w ogóle, a w szczególności jakie procesy

technologiczne mogą być brane pod uwagę do przemysłowego wytwarzania gazowych olefin C_2-C_4 . W artykule tym nie będę zatrzymywał się szerzej nad opisem i warunkami prowadzenia procesów technologicznych stosowanych za granicą do produkcji olefin C_2-C_4 . Temat ten zamierzam omówić obszerniej w oddzielnym artykule. Dla wyprowadzenia pewnych ogólnych wniosków dotyczących ekonomiki niektórych procesów i naszkicowania celowych u nas prac badawczych ograniczę się w tym artykule do podania pewnych charakterystycznych rysów niektórych procesów służących do wytwarzania gazowych olefin.

Przechodząc więc do krótkiej analizy niektórych procesów technologicznych i zagadnień surowcowych, które mogłyby być brane u nas pod uwagę przy rozważaniu źródeł wytwarzania olefin C_2-C_4 , wyjaśnimy najpierw niektóre problemy krakowania termicznego surowców z ropy naftowej⁵⁾.

Krakowanie termiczne wysokociśnieniowe ciężkiego surowca ropnego, np. mazutów ropnych o ciężarze właściwym powyżej 0,920 jest nastawione na produkowanie benzyny motorowej i oleju opałowego, a ubocznie ma dostarczyć około 6% wag. gazów z krakowania licząc na surowiec. Jako źródło zabezpieczenia surowcowego dla ruchu pewnego kompleksu urządzeń syntezy może on być dopiero wtedy brany pod uwagę, gdy założenia przewidują przeróbkę surowca o nie zmieniających się właściwościach i w ilości zapewniającej ciągłą produkcję gazów z krakowania co najmniej około 10 000 m³/godz.

Rozważając wykorzystanie gazów krakowania termicznego wysokociśnieniowego mazutów ropnych dla syntezy, należy zwrócić uwagę na to, że zawartość etylenu w gazie jest tu bardzo mała. Łączna zawartość olefin C_2-C_4 w tym gazie wynosi około 15% wag., a wśród alkanów C_1-C_4 przeważa metan, którego ilość w gazie dochodzi nawet do ok. 40% wag.⁵⁾ Stąd też ewentualna przeróbka gazu z krakowania termicznego mazutu, wymagająca między innymi budowy urządzeń do odwodornienia alkanów C_2-C_4 lub ewentualnie (dla etanu) urządzenia do pólspalania, a także urządzeń do zimnego frakcjonowania węglowodorów C_1-C_4 , może być wtedy ekonomiczna, gdy przerabia się wielkie ilości węglowodorów C_2-C_4 . Takie założenie byłoby konieczne dla obniżenia kosztów produkcji olefinów, zwłaszcza jeżeli się zauważy, że np. koszty zimnego frakcjonowania są bardzo wysokie, gdyż zużycie energii elektrycznej na 100 Nm³ rozdzielanego gazu wynosi około 48 kWh, a na oddzielenie metanu zużycie energii elektrycznej jest największe.⁴⁾

Wydajność gazu z krakowania mazutów można zwiększyć przez krakowanie oleju opałowego do koksu. Z oleju opałowego o ciężarze właściwym 1,00 można otrzymać przynajmniej 7% gazu. Gaz ten wyprodukowany przez krakowanie oleju opałowego otrzymanego z krakowania w kotłach do koksu wykazuje duże zawartości metanu.

Tabela I

Skład gazu z krakowania oleju opałowego na koks w % wagowych ⁵⁾	
Metan i wodór	47
Etan i etylen	15
Propan i propylen	16
Butany i butyleny	9
Wyższe węglowodory	13

Wzrost zawartości metanu w gazie z koksowania oleju opałowego wpływa na podniesienie kosztu przeróbki gazu z krakowania na olefiny C_2-C_4 . Skuteczniej można produkować etylen z oleju opałowego pochodzenia ropnego przez zgazowanie surowca (zawierającego stosunkowo wysoką zawartość wodoru) przy użyciu np. regeneracyjnych pieców kratowych. Prawdopodobnie przez zastosowanie przy zgazowaniu oleju opałowego pochodzenia ropnego twardych nośników ciepła otrzymano w Niemczech Zachodnich etylen, którego cenę określają na około 165 dolarów za tonę¹⁰⁾. Należy tu zauważyć, że zgazowanie ciężkich parafinowych pozostałości ropnych prowadzi do uzyskania bardzo wysokiej wydajności olefinów gazowych C_2-C_4 .

Gazy z krakowania termicznego surowca z ropy naftowej nie mogą być pominięte w naszych rozważaniach. Należy tu jednak zwrócić uwagę, że przedstawiają one tym większą wartość jako surowiec, im więcej posiadają olefinów C_2-C_4 .

Znacznie wyższą zawartość olefin C_2-C_4 w gazach niż przez krakowanie termiczne wysokociśnieniowe mazutu ropnego można otrzymać przez krakowanie termiczne nafty lub oleju gazowego pod niskim ciśnieniem⁵⁾ lub przez zgazowanie pozostałości ropnych w temperaturach około 800° przy użyciu twardego nośnika ciepła.¹⁷⁾

Krakowanie termiczne oleju gazowego w temperaturze około 620° przy ciśnieniu około 7 atm w metodzie Gyro dostarczyć może około:

25% gazu,
13% smoły aromatycznej,
62% benzyny wysokooktanowej.

Gaz zawiera ponad 40% wag. olefin C_2-C_4 .

Niskociśnieniowe krakowanie termiczne nafty, stosowane przemysłowo tak dla produkcji węglowodorów C_2-C_4 , jak i dla produkcji lżejszych węglowodorów szeregu benzenowego oraz cięższych węglowodorów aromatycznych, jest także procesem, który prowadzi do wysokich wydajności olefin gazowych.⁵⁾

Rozważając zagadnienie produkcji olefin przez krakowanie termiczne nafty lub jej pirolizę należy zwrócić uwagę na to, że wobec deficytu paliw płynnych naftę musielibyśmy importować. Należy więc położyć specjalny nacisk na przyjęcie takiego reżimu technologicznego przeróbki nafty na olefiny gazowe, który uwzględniaby w dostateczny sposób zagadnienie wydatków dewizowych. Dążność do oszczędzania dewiz przy koniecznym nakładzie dewizowym na surowce naftowe powinna w sposób decydujący wpłynąć na przyjęcie takiego reżimu termicznego krakowania nafty, który może doprowadzić do dużej wydajności frakcji paliw o temperaturze wrzenia do 200°. Frakcja ta mogłaby być użytkowana jako paliwo wysokooktanowe do poprawienia liczby oktanowej benzyn motorowych. Wpłynęłoby to na zmniejszenie importu benzyn wysokooktanowych.

Rozważając krakowanie termiczne nafty należałoby przy tym wniknąć głęboko w gospodarczy aspekt krakowania surowca importowanego. A mianowicie, jeśli przyjęłoby się w naszych niekorzystnych warunkach produkcji surowca ropnego założenie otrzymywania olefin C_2-C_4 przez termiczne krakowanie nafty, to ze stosowanych reżimów technologicznych należy wyeliminować pirolizę w temperaturze około 650° stosowaną w Anglii lub pirolizę w około 700° wprowadzoną w Stanach Zjednoczonych.⁹⁾

W naszych warunkach przy deficycie ropy naftowej i przy możliwości korzystania z bogatej bazy surowcowej do rozwijania produkcji węglowodorów aromatycznych w oparciu o węgiel kamienny (ściślej o smołę wysokotemperaturową) nie byłoby słuszne przyjmowanie założeń produkcji zwłaszcza ciężkich węglowodorów aromatycznych z nafty pochodzenia ropnego.

Piroliza nafty w temperaturze 630° — 680° stosowana w Anglii wg metody Catarole daje 50% wag. gazów, w tym licząc na surowiec około 26% wag. olefin C_2-C_4 . Jednak wydaje się, że wydajność ciężkich węglowodorów aromatycznych pozostająca od naftalenu wynosząca około 20% wag. na naftę (w tym około 7,5% żywic smołowych) nie stwarza dostatecznej gospodarczo uzasadnionych podstaw do podejmowania u nas pirolizy nafty.

Również brak własnej odpowiednio wielkiej bazy surowcowej, brak nadmiernej produkcji nafty, czy oleju gazowego, nie zachęca do zastosowania u nas krakowania utleniającego nafty,²⁾ jako celowego procesu produkcji węglowodorów C_2-C_4 .

Wprawdzie gaz z krakowania utleniającego może być bardzo interesującym surowcem dla syntezy olefinowej, gdyż jak widzimy z zestawienia podanego w tablicy 2 zawiera bardzo korzystny stosunek alkenów C_2-C_4 do alkanów, jednak węglowodory gazowe są bardzo rozcieńczone azotem.⁵⁾

Ekonomia krakowania utleniającego nafty, które przeprowadza się w temp. 560° — 600° pod ciśnieniem około 5—7 atm z doprowadzeniem powietrza, jest ściśle związana z założeniem użytkowania do syntezy chemicznej azotu i wodoru zawartego w gazie z krakowania.

Jeżeli krakowanie termiczne nafty miałoby stać się koniecznym procesem zabezpieczającym produkcję olefin C_2-C_4 dla potrzeb syntezy chemicznej, to najbardziej właściwe tak ze względów gospodarczych jak i ekonomicznych, będzie chyba ześrodkowanie uwagi na krakowaniu termicznym nafty w fa-

Tabela II

Skład gazu z krakowania utleniającego nafty w fazie parowej⁵⁾

Składnik	% obj.	Składnik	% obj.	Składnik	% obj.
CO ₂	2,6	CH ₄	6,8	C ₂ H ₄	6,1
O ₂	0,7	C ₂ H ₆	3,6	C ₃ H ₆	4,6
CO	4,5	C ₃ H ₈	1,0	C ₄ H ₈	2,5
H ₂	9,0	C ₄ H ₁₀	0,5	wyższe nie-nasycone	4,5
N ₂	53,6				

zie parowej przy ciśnieniu około 5 atm i temperaturze około 600°.

Jak wskazują dane z literatury radzieckiej⁵⁾ z procesu tego można spodziewać się w przybliżeniu następującej wydajności (licząc na naftę):

56% wag. surowej frakcji benzyny aromatycznej o liczbie oktanowej około 85,

31% wag. gazów z krakowania,

13% wag. pozostałości aromatycznej smołowej.

Gdyby praktyczna techniczna wydajność gotowego paliwa płynnego wysokooktanowego wynosiła około 50% (licząc na naftę), to przy obecnym układzie cen w Europie za naftę i benzynę o liczbie oktanowej 85 wydatek dewizowy na naftę byłby pokryty przez wartość dewizową benzyny wysokooktanowej wyprodukowanej z termicznego krakowania nafty.

Jeżeli zauważymy przy tym, że wydajność olefin C₂—C₄ w tym procesie może przekroczyć 18% wag. (licząc na naftę), to krakowanie nafty⁵⁾ w temperaturze 600° wydaje się dla naszych warunków procesem bardziej odpowiednim niż piroliza. Naturalnie jest to słuszne wtedy, gdy bilans surowców krajowych wykaże, że dla produkcji olefin C₂—C₄ należy oprzeć się na surowcu importowanym i gdy nie zostaną oprowadzone technicznie inne procesy oparte o surowiec ropny bardziej wydajne w olefiny gazowe, np. zgazowanie wysokotemperaturowe pozostałości z rop parafinowych przy użyciu twardych nośników ciepła.

Przy analizowaniu zagadnienia wytwarzania olefin gazowych dla syntezy przeprowadziłem orientacyjne porównawcze studium wysokociśnieniowego krakowania termicznego dla mazutu ropnego i niskociśnieniowego krakowania termicznego nafty. Rozważania oparte o wydajności zaczerpnięte z literatury dla krakowania termicznego nafty⁵⁾ oraz dane z odpowiedniej dokumentacji dla wysokociśnieniowego krakowania termicznego mazutu ropnego pozwoliły mi na przeprowadzenie orientacyjnego porównania ekonomicznego produkcji gazowych węglowodorów dla syntezy z obu tych surowców. Wnioski z tego porównania w którym oparto się na:

- aktualnych cenach dewizowych za takie produkty naftowe, jak benzyna motorowa, olej opałowy, benzyna o liczbie oktanowej 85,
- przyjęciu dla nafty reżimu niskociśnieniowego krakowania w 600°, a dla mazutu ropnego krakowania termicznego wysokotemperaturowego w ciśnieniach wysokich bez koksowania oleju opałowego,

doprowadzić muszą do stwierdzenia, że mimo niższych kosztów przeróbczych (liczonych na tonę wsadu) przy krakowaniu mazutu tona wysokoolefinowego gazu z krakowania nafty będzie tańsza niż niskoolefinowego gazu z krakowania mazutu ropnego.

Proponowany zarys prac badawczych

Powróćmy teraz do zagadnienia taniego etylenu i butylenu. Analiza prasy technicznej doprowadza nas do wniosku, że tani etylen — to etan i propan z gazu ziemnego,¹¹⁾ a tani butylen — to butan także głównie z gazu ziemnego.

Nasuwa się więc pytanie, jak dużo w Polsce można by wyprodukować etanu, propanu i butanu z gazu ziemnego?

Orientacyjne wyliczenia, oparte na analitycznych danych zawartości węglowodorów C₂—C₄ w gazie eksploatowanym w Polsce, wskazują od strony teoretycznej, że baza produkcji zwłaszcza butanu z gazu ziemnego może być dość poważna, jeżeli rozpatruje się ją w odniesieniu do potrzeb przemysłu chemicznego, wykazywanych obecnie na najbliższe lata.

Jednak w dotychczasowym stanie rozwoju produkcji gazoliny w naszym kraju, a z niej gazu płynnego, nie można dać odpowiedzi na to, ile propanu i butanu można by wydestać praktycznie, maksymalnie i ekonomicznie z gazu ziemnego eksploatowanego w Polsce, a już kompletnie brak materiałów dla wyjaśnienia, ile można by wyprodukować praktycznie i ekonomicznie etanu z tegoż gazu ziemnego.

Dla skonkretyzowania właściwej odpowiedzi na wyżej postawione pytanie należałoby rozszerzyć nasze dotychczasowe doświadczenia przez przeprowadzenie odpowiedniego studium problemu produkcji etanu, propanu i butanu z gazu ziemnego produkowanego w naszym kraju.

W studium tym, którego potrzebę poruszyłem dnia 11 lutego br. w Krakowie na konferencji problemowej NOT w sprawach gazu ziemnego, powinny być między innymi uwzględnione takie procesy fizykochemiczne jak:

- Rozpuszczalność cieczy w gazach. Tu powinno być wyjaśnione, w jakim stopniu zastosowanie recyrkulacji odgazolinowanego gazu ziemnego może zwiększyć u nas wydobywanie węglowodorów C₃ i C₄ ze złóż kondensacyjnych.
- Absorpcja olejowa (wysokociśnieniowa). Ten proces zastosowany w wysokociśnieniowej gazolinarni powinien zastąpić dotychczasowe gazolinarnie adsorpcyjne na węglu aktywnym.⁷⁾
- Zimne frakcjonowanie węglowodorów C₂—C₄⁴⁾.

Studium to uzupełnione szerszym niż dotychczas rozpracowaniem zagadnienia produkcji propanu i butanu z gazoliny, oparte na odpowiednim realnym bilansie surowcowym, może dać dokładny obraz możliwości i celowości założeń produkcji olefin C₂—C₄ z gazu ziemnego.¹¹⁾

Do studium tego zachęcają potrzeby surowcowe przemysłu chemicznego oraz układ obecnych cen na rynku światowym za butan, którego cena jest o przeszło 80% wyższa od ceny benzyny motorowej. Należy przy tym zwrócić uwagę na orientacyjne wyliczenie teoretyczne zawartości alkanów C₂—C₄ w eksploatowanym u nas gazie ziemnym, które wykazują, że na ogólną ilość alkanów C₂—C₄ ilość butanu wynosi około 35%.

W niniejszym artykule nie poruszam zagadnień ekonomicznych technicznie celowej oraz gospodarczo wskazanej przeróbki metanu z gazu ziemnego na acetylen, szczególnie przez zastosowanie półspalania lub krakowania termicznego metodą Wulffa,¹⁵⁾ gdyż wydaje mi się, że przy obecnym zarysie 5-letniego rozwojowego planu produkcyjnego dla gazu ziemnego, w dostosowaniu do różnych innych potrzeb wykorzystania tego gazu dla przemysłu i poza przemysłem, zużytkowanie metanu z gazu ziemnego do syntezy olefinowej jest narazie o tyle nierealne, że nie ma przygotowanych innych procesów dla produkcji gazu opałowego, np. zgazowania paliw stałych w takiej wielkości, która by zaspokajała potrzeby dotychczasowych użytkowników gazu ziemnego jako surowca energetycznego.

Ze względów gospodarczych byłoby celowe zwrócić także uwagę, poza gazem koksowniczym, na dalsze źródło produkcji etylenu z węgla kamiennego — na gaz wylewny. Jeżeli przeciętnie z tony węgla poddawanego koksowaniu wytworzyć można 3,75 kg etylenu, to wg danych literatury radzieckiej¹⁾ z wylewania tony węgla kamiennego można się spodziewać około 2,8 kg etylenu i 12 kg etanu.

Jeżeli przeliczymy, w oparciu o dane (tablica 3) zaczerpnięte z literatury radzieckiej, ilości etylenu i etanu, które można by teoretycznie otrzymać przy produkowaniu np. 80 m³ gazu wylewnego na tonę węgla i jeżeli uwzględnimy zdolność przeróbczą węgla na znanych w Polsce piecach Lurgi to, biorąc pod uwagę realne możliwości surowcowe od strony węgla kamiennego i realne możliwości przygotowania odpowiedniej ilości pieców wylewnych, dojdziemy do wniosku, że celowe jest głębsze wniknięcie i rozpracowanie tego problemu. Gaz wylewny w bilansie etylenu może odegrać bardzo poważną rolę.

Możliwość uzyskania realnej krajowej bazy surowcowej dla produkcji etylenu mimo trudności technologicznych, jakie wynikają przy oczyszczaniu gazu wylewnego od siarki, powinna zachęcić do badań nad wykorzystaniem węglowodorów z gazu wylewnego węgla kamiennego.

Badania nad otrzymywaniem etylenu z węgla kamiennego powinny także objąć między innymi próby nad zgazowaniem

Tabela III

Przeciętny skład gazu wylewnego z węgla kamiennego w % obj. ¹⁾									
Wydajność gazu w m ³ /tonę węgla kamiennego	H ₂ SiCO ₂	C ₂ H ₄	C _n H _m	O ₂	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	N ₂	CO
65—94	8,0	2,8	1,2	1,0	2,0	52,0	12,0	15,0	6,0

tych wszystkich nadmiarowych pozostałości i destylatów ze smoły wysokotemperaturowej i wylewnej, które przeznaczone są teraz na olej opałowy.¹⁷⁾

Zastosowanie do zgazowania tego oleju regeneracyjnych pieców kratowych lub poruszających się twardych nośników ciepła⁶⁾ przy bardzo krótkim czasie wysokotemperaturowego zgazowania, tak jak to ma miejsce przy produkowaniu gazu olefinowego z ciężkich pozostałości ropnych,¹⁷⁾ powinno być drogowskazem do właściwego ujęcia rozwiązań technicznych i prac badawczych. Niewątpliwie zgazowanie oleju opałowego z węgla kamiennego¹⁷⁾ o małej zawartości wodoru w surowcu i konieczność stosowania wyższych temperatur przy zgazowaniu tego oleju niż przy zgazowaniu pozostałości ropnych wpłynę na obniżenie efektu ekonomicznego produkcji olefin gazowych w stosunku do produkcji tychże olefin z oleju opałowego z ropy naftowej.

Nie mniej jednak badania z surowcem węglowym należałoby przeprowadzić, gdyż olej opałowy węgla kamiennego mógłby zapewnić poważną bazę surowcową.

Dla rozszerzenia podkładów dokumentacyjnych do opracowania bilansu tych surowców krajowych, które mogłyby być brane pod uwagę przy opracowywaniu założeń projektowanych do produkcji olefin C₁—C₄, należałoby przeprowadzić zarówno badania nad krakowaniem termicznym niskociśnieniowym w fazie parowej, jak i nad zgazowaniem przy użyciu twardych nośników ciepła destylatu odfenolowanego nafty, oleju gazowego i oleju opałowego z krajowych łupków bitumicznych przywęglowych. Badania przeprowadzone na skalę techniczną na aparaturze przemysłowej nad uzyskiwaniem smół wylewnych łupków bitumicznych wykazały, że można uzyskać około 9% tej smoły licząc na łupek bitumiczny. Poważna wydajność frakcji paliw (do oleju gazowego) wynosząca około 57% licząc na smołę łupku bitumicznego jest jednym z czynników wskazujących na potrzebę zainteresowania się tym surowcem do produkcji olefin gazowych przez niskociśnieniowe krakowanie termiczne. Surowiec ten wykazuje wysoką zawartość wodoru.

Ewentualne badania nad krakowaniem i zgazowaniem powinny dotyczyć surowców z tych łupków bitumicznych, które były objęte badaniami nad wylewaniem i przeróbką smoły wylewnej.

W pracach badawczych nad krakowaniem termicznym oleju gazowego w wysokiej temperaturze i niskim ciśnieniu nie powinien być pominięty olej gazowy, a ściślej odfenolowana i odparafinowana frakcja paliw wrząca powyżej 220°C, którą można otrzymać z niektórych krajowych częściowo już zbadanych smół wylewnych węgla brunatnego. Dotychczasowe wyniki badań pozwalają stwierdzić, że można otrzymać co najmniej około 35% (licząc na smołę) frakcji paliw z tej smoły węgla brunatnego, która winna być objęta badaniami nad krakowaniem termicznym celem otrzymywania alkanów i alkenów C₂—C₄.

Badania nad otrzymywaniem olefin C₂—C₄ ze smół węgla brunatnego powinny uwzględnić także proces wysokotemperaturowego zgazowania¹⁷⁾ przy zastosowaniu twardych nośników

ciepła. Wyniki badań zagranicznych nad zgazowaniem tego (stosunkowo bogatego w wodór) surowca dla produkcji olefin gazowych C₂—C₄ wskazują, że w krajach posiadających odpowiednie zasoby węgla brunatnego nadającego się do przeróbki chemicznej może on odegrać dużą rolę jako źródło olefin gazowych dla syntezy chemicznej.

W Polsce w rozważaniach nad ekonomicznymi efektami produkcji i przerobu smoły wylewnej z węgla brunatnego nie brano dotychczas pod uwagę możliwości podniesienia rentowności przerobu smoły przez uzyskanie olefin gazowych, a z nich szeregu produktów syntezy.

Zagadnienie to, moim zdaniem, winno być rozwiązane badawczo tak od strony zgazowania ciężkich frakcji paliw płynnych ze smoły wylewnej węgla brunatnego, jak i od strony niskociśnieniowego krakowania termicznego frakcji naftowej i oleju gazowego z tejże smoły.

Należy oczekiwać, że wyniki ewentualnych badań nad termicznym krakowaniem i zgazowaniem olejów smoły węgla brunatnego dla produkcji alkanów i alkenów C₂—C₄ wpłyną w sposób zasadniczy na zmianę dotychczasowych negatywnych poglądów na ekonomikę przeróbki chemicznej krajowego węgla brunatnego.

Reasumując podane wyżej rozważania proponuję rozwinięcie w pierwszym rzędzie prac badawczych nad wytwarzaniem i zużytkowaniem olefin C₂—C₄ z gazu ziemnego, z gazu wylewnego węgla kamiennego, z gazów niskociśnieniowego krakowania termicznego frakcji paliw ze smół wylewnych węgla brunatnego i łupków bitumicznych przywęglowych oraz z gazów otrzymywanych przez zgazowanie olejów ze smoły węgla kamiennego i brunatnego przy użyciu twardych nośników ciepła.

Badania nad krakowaniem termicznym takich surowców pochodzenia ropnego, jak pozostałości parafinowe i nafta, oraz badania nad zgazowaniem oleju opałowego i pozostałości ropnych powinny stanowić uzupełnienie programu badawczego.

Szczególnie należałoby zwrócić uwagę na badania surowców nieropnych, gdyż w naszej sytuacji surowcowej koncentrowanie uwagi tylko na ropie naftowej, jako ewentualnym podstawowym źródle produkcji olefin gazowych, nie wydaje się słuszne.

Otrzymano 23.II.55

Literatura

1. A. D. Petrow, *Chimia motornych topliw*, Moskwa-Leningrad 1953
2. *Trudy Instituta Nefti*, AN SSSR 1954
3. *Sprawocznik po transportu gazow*, Moskwa 1954
4. *Sprawocznik po razdielenju gazowych smiesiej*, Moskwa 1953
5. S. N. Obriadczkow, *Tiechnologia nefti*, Moskwa 1952
6. A. J. Oroczo, *Tieoreticeskie osnowy wiedenja sintezow zidkich topliw*, Moskwa-Leningrad 1951
7. A. S. Smyrnov, *Tiechnologia ugliewodorodnych gazow*, Moskwa 1946
8. Chem. Eng. News, **32**, 3752 (1954)
9. C. K. Charles, J. Warburton, *Petrol. Proces.*, **7**, 1644 (1952)
10. M. O. Kilpatrick, L. E. Dean, D. S. Hall, K. W. Seed, *Petrol. Proces.*, **9**, 903 (1954)
11. D. J. Stark, *Petrol. Proces.*, **8**, 897 (1953)
12. P. W. Cornell, W. H. Lichtfield, H. W. Vaughan, *Petrol. Refiner*, **33**, 135 (1954)
13. W. P. Cornell, *Chem. Eng. News*, **31**, 2957 (1953)
14. *Petroleum*, **16**, 163, 224 (1953)
15. P. W. Sherwood, *Erdöl u. Kohle*, **7**, 819 (1954)
16. *Erdöl u. Kohle*, **5**, 674 (1952)
17. W. Wustrow, H. Kratz, *Erdöl u. Kohle*, **8**, 82 (1955)

„Aby odnieść zwycięstwo we współzawodnictwie ekonomicznym nad kapitalizmem, musimy mieć przodującą technikę, jak najlepszą organizację produkcji i wyższą wydajność pracy.”

Z przemówienia M. Bułganina na Wszechzwiązkowej
Naradzie Pracowników Przemysłu

Problem syntyny w Polsce

R. Dobrowolski

Zakład Produktów Tłuszczowych Syntetycznych
w Kędzierzynie

665.582.2(438)

Przed przystąpieniem do planowania rozwiązania jakiegokolwiek zadania przemysłowego w skali krajowej powinniśmy sobie zdać sprawę z tego, jakiej miary jest to zagadnienie.

Problem syntyny w Polsce jest ściśle związany z rozwojem przemysłu syntezy organicznej na bazie węglowej.

W tej dziedzinie przed wojną przodowały Niemcy. Ponieważ baza surowcowa Polski wykazuje duże analogie z niemiecką, można oprzeć na porównaniu z przemysłem niemieckim obliczenia, chociażby przybliżone, jakiej miary jest problem syntyny dla Polski. Przy tym nie należy opierać się na tym stadium rozwoju, jaki był w Niemczech do 1944 r., lecz uwzględnić postęp techniczny w tej dziedzinie w Niemczech i innych krajach w ciągu ostatnich 10 lat oraz nasze potrzeby na dwie najbliższe pięciolatki.

Niemiecki przemysł chemiczny w 1943 roku przedstawiał się w ogólnych cyfrach jak to podano w tablicy 1, w której obliczono na podstawie produkcji Niemiec przyszłe zapotrzebowanie

Tablica 1. Produkcja przemysłu chemicznego

Produkty	Produkcja Niemiec w r. 1943 (70 mln ludności)			Obliczenie produkcji na ludność Polski, globalnie w tys. t/rok
	globalnie w tys. t/rok	w % na całość	na głowę ludności kg/rok	
Nieorganiczne				
1. Kwas siarkowy	2.000	13,2	29	725
2. Soda kaustyczna i potaż.	1.026	6,7	15	375
3. Karbid	1.370	8,9	20	500
4. Związki azotowe	800	5,1	11,4	285
5. Chlor	620	4,1	9	225
6. Aluminium	300	1,9	4,3	107
7. Magnez	31	0,2	0,4	10
	6.147			2.227
Organiczne				
8. Artykuły pośrednie	1.650	10,8	25	580
9. Rozpuszczalniki	117	0,8	1,7	42
10. Metanol	251	1,6	3,6	90
11. Guma kauczuk	118	0,8	1,7	42
12. Masy plastyczne	64	0,4	0,9	22
13. Artykuły dla mas plast.	30	0,2	0,4	10
14. Żywice syntetyczne	56	0,4	0,8	20
15. Garbniki syntetyczne	32	0,2	0,46	11,5
16. Barwniki	32	0,2	0,46	11,5
17. Art. farbiarsko - drukarskie	40	0,3	0,7	17,5
18. Surowce do śr. czyszcz.	79	0,5	1,13	28,2
19. Woski syntetyczne	4	0,3	0,06	1,5
20. Farmaceutyki	8	0,3	0,11	2,7
21. Środki owado- i grzybobójcze	45	0,3	0,64	16
	2.526			894,9
do przeniesienia	8.673			3021,9

nie artykułów chemicznych dla naszego kraju przy perspektywie daleko sięgającego rozwoju jego uprzemysłowienia.

Produkcja artykułów chemicznych w Niemczech w 1943 r. wyniosła (bez produktów z ropy naftowej naturalnej) prawie 14 milionów t, tj. 200 kg na głowę ludności.

Zgodnie z tym Polska z 25 milionami ludności przy takim samym stopniu rozwoju przemysłu chemicznego powinna mieć zdolność produkcyjną przemysłu chemicznego około 5 mln t rocznie.

Przyjmując w przybliżeniu, że na 1 tonę artykułów chemicznych zużywa się przeciętnie tylko 5 ton węgla, w tym stopniu rozwoju przemysł chemiczny Polski zużywałby 25 mln ton węgla rocznie.

Obecnie produkcja węgla w Polsce dochodzi rocznie do 4 ton na głowę ludności.

Jest to zaopatrzenie w węgiel, jakiego nie posiada żaden inny kraj na świecie i które przesądza o możliwościach rozwo-

Produkty	Produkcja Niemiec w r. 1943 (70 mln ludności)			Obliczenie produkcji na ludność Polski, globalnie w tys. t/rok
	globalnie w tys. t/rok	w % na całość	na głowę ludności kg/rok	
z przeniesienia	8.673			3021,9
Paliwa płynne syntetyczne i oleje smarowe				
22. Paliwa wysoko- oktanowe	1.400	9,1	20	500
23. Paliwa motorowe synt.	1.012	6,6	14,5	362
24. Paliwa Diesla syntetyczne	980	6,4	14	350
25. Paliwa smołowe	1.005	6,6	14,4	360
26. Oleje smarowe synt.	50	0,3	0,7	17,5
	4.447			1.589,5
27. Jedwab sztuczny	72	0,5	1,03	25,75
28. Jedwab sztuczny na przędzę	189	1,2	2,7	71,50
	261			97,25
Paliwa płynne i oleje smarowe z ropy naftowej				
29. Paliwa płynne	636	4,1		
30. Oleje smarowe	767	5,0		
	1403			500
Materiały wybuchowe				
31. Materiały wybuchowe	263	1,7		
32. Proch strzelniczy	300	1,9		
	563			200
Ogółem	15.347			5.509

Tablica 2

	Alkohol metylowy + etylowy	Benzol	Benzyna syntet. z węgla	Benzyna z łupków bitumicznych	Ogólna produkcja zastęp. paliw	Ogólne zapotrzeb. paliw płynnych	% Paliw płynn. zastęp.
Niemcy	210.000	430.000	800.000	—	1.440.000	2.640.000	54,5
Francja	153.400	80.000	13.000	1.500	247.500	2.827.000	8,8
Anglia	16.000	230.000	116.000	26.000	392.000	4.870.000	8,7
Włochy	37.000	—	—	—	37.000	483.500	7,7
Inne kraje	93.922	84.500	—	3.200	182.422	2.809.900	16,5
Razem:	510.322	824.500	929.000	30.700	2.299.322	13.000.400	17,7

Tablica 3. Produkcja paliw płynnych i olejów smarowych w Niemczech w r. 1943 w tysiącach ton

	Benzyna lotnicza	Paliwo motorow.	Paliwo Diesla	Mazut	Oleje smarowe	Razem
Uwodornianie węgla	1745	386	787	135	35	3028
Ropa naftowa	4	150	429	53	767	1403
Synteza Fischera — Tropscha	—	234	69	—	15	360
Destylacja smoły z węgla kamiennego	—	34	94	870	—	946
Alkohol	—	18	—	—	—	18
Benzole	35	320	—	—	—	355
Razem	1784	1162	1409	1008	817	6180

ju przemysłu chemicznego na bazie węglowej w stopniu wyższym od rozwoju w Niemczech w r. 1943.

W szczególności, jeśli weźmiemy pod uwagę potrzeby ropy naftowej naturalnej i syntetycznych paliw płynnych i olejów smarowych i przeliczymy w skali zużycia niemieckiego z r. 1943 tych produktów (tylko z własnych produkcji) na ludność Polski, otrzymamy: syntetycznej ropy węglowodorowej 1,5 mln ton i naturalnej 0,5 mln ton, razem dwa miliony ton rocznie.

Polska ma ogromny deficyt produktów naftowych naturalnych i dopiero początek produkcji syntyny. Aby zaś uprzemysłowienie Polski doszło do poziomu krajów przodujących w przemyśle chemicznym, produkcja syntyny i pokrewnych syntez musi osiągnąć około 2 mln ton rocznie.

Jeśli zaś uprzytomnimy sobie, że dla przemysłu syntetyczno-organicznego syntyna powinna stać się podstawowym źródłem węglowodorów parafinowych i olefinowych, będzie dla nas oczywiste, że problem syntyny w Polsce jest zagadnieniem miary narodowej.

Praca niniejsza napisana jest w celu wywołania dyskusji na ten niezmiernie ważny temat wśród jak najszerszego grona inżynierów i techników polskich w myśl hasła podanego przez Ministra Przemysłu Chemicznego Ob. Bolesława Rumińskiego. — „Piąte miejsce na świecie w wydobywaniu węgla, także miejsce w produkcji przemysłu chemicznego”.

1. Perspektywy rozwoju i zabezpieczenia surowcowego produkcji syntyny

W związku z rozwojem nowych gałęzi przemysłu, jak: tworzywa sztuczne, syntetyczne paliwa płynne i oleje smarowe, syntetyczny kauczuk, włókna syntetyczne, rozpuszczalniki i syntetyczne produkty tłuszczowe, zwiększa się stale zapotrzebowanie na produkty podstawowej syntez organicznej.

Obserwujemy więc coraz poważniejszy rozwój chemicznej przeróbki ropy naftowej, a w krajach, które jej nie posiadają, wzrastające dążenie do zastąpienia tego przemysłu przez stworzenie potężnej chemicznej przeróbki syntyny (produktów uwodornienia tlenku węgla).

Znamienny jest fakt, że badania i doświadczenia w tym kierunku prowadzone są z ogromnymi i stale wzrastającymi nakładami nie tylko w krajach ubogich w ropę naftową, ale i w krajach tak obficie w nią zaopatrzonych, jak USA i ZSRR.

W Polsce bardzo jaskrawo występuje różnica w zaopatrzeniu w węgiel kamienny i ropę naftową, toteż przemysł paliw syntetycznych ma u nas zapewnioną wielką przyszłość.

2. Paliwa płynne zastępcze

Paliwami płynnymi, które zastępują benzynę z ropy naftowej, są: alkohol metylowy i etylowy, benzol, benzyna z łupków bitumicznych i syntetyczna benzyna z węgla.

W tablicy 2 podaję produkcję paliw płynnych zastępczych w Europie (bez ZSRR) w 1937 r. w tonach zaczerpniętą z pracy A. D. Petrowa.²⁾

W rozwoju produkcji paliw płynnych zastępczych przodowały Niemcy szczególnie w czasie wojny, jak wykazuje tablica 3, również zaczerpnięta z pracy Petrowa.²⁾

Jak wynika z tablicy 3 czołową produkcję benzyny zastępczej w Niemczech dawały instalacje Bergiusa (uwodorniania węgla). Benzyna lotnicza produkowana była tylko przez te instalacje.

Synteza Fischera-Tropscha w swojej postaci z okresu 1936 — 1944 r. dawała niską liczbę oktanową (50—55), wobec czego do produkcji benzyny nie była rozbudowywana. Dopiero doświadczenia nad udoskonaleniem syntezy Fi-Tro doprowadziły do odmiany tzw. syntezy z recyrkulacją gazu, syntezy, która daje benzynę o wysokiej zawartości olefin i o liczbie oktanowej 68.

Ta odmiana syntezy Fi-Tro jest tańsza i korzystniejsza od Bergiusa, nawet dla produkcji benzyny, zwłaszcza jeżeli się ją oprze na nowoczesnym sposobie Koppers-Totzek pyłowo-tlenowo-parowej produkcji gazu do syntezy.¹³⁾

Porównanie wskaźników syntezy Fi-Tro średniociśnieniowej z recyrkulacją (jeszcze przed unowocześnieniem) z wskaźnikami uwodorniania metodą Bergiusa podano w tablicy 4, zaczerpniętej z pracy Rappaporta.³⁾

Tablica 4. Porównanie wskaźników średniociśnieniowej syntezy Fi-Tro z wskaźnikami metody Bergiusa

Wskaźniki	Uwodornienie węgla	Synteza z CO + H ₂
Zdolność produkcyjna benzyny t/doba	342	451
Rozchód węgla t/t benzyny	3,99	5,42
Ciepota właściwa benzyny	0,729	0,717
Liczba oktanowa	70	68
Rozchód metali t/t benzyny	122	78

Synteza Bergiusa uwodorniania węgla daje produkty odmienne chemicznie od syntyny.

Kastens²⁶⁾ podaje, że w 1949 roku uruchomiono pokazową techniczną instalację do badania uwodorniania amerykańskich węgli.

Obok dużej wydajności benzyny otrzymano tu szereg wartościowych produktów chemicznych. Schemat uwodorniania 100 kg węgla z zastosowaniem 11 kg wodoru, podano w tablicy 5.

W 1947 r. uruchomiono w Texas pierwszą wielką instalację syntezy z tlenku węgla i wodoru na katalizatorze żelaznym przy temperaturze 350° i ciśnieniu 20 atm, tzw. „Hydrocol-Process”⁴⁾

Porównawcze dane z syntezą Fi-Tro podawane przez Brunera⁵⁾ przytaczam w tablicy 6.

Synteza Hydrocol-Process jest odmianą wybitnie olefinową i benzyna z tego procesu ma liczbę oktanową 80.

Tablica 5. Schemat uwodornienia: 100 kg węgla, 11 kg wodoru

	Produkty	Ilości w kg	Uwagi
Uwodornianie w fazie ciekłej	fenol	1,5	(lub 3 kg H ₂ SO ₄) [lub 6 kg (NH ₄) ₂ SO ₄]
	krezole i ksylene	3,5	
	pyren, chryzen, koronen, karbazol	1,5	
	siarka	1,0	
	amoniak	1,5	
	butany	7,5	
	propan	8,5	
	etan	6,0	
	metan	4,0	
	frakcja benzynowa 42–160°	42,0	
Uwodornianie w fazie gazowej	frakcja 160–205°	17,0	(namiaszka terpentyny)
	straty	17,0	
	suma	111,0 kg	

E. V. Murphree⁶⁾ opublikował obliczeniowe dane wykazujące wydatki na produkcję motorowych paliw z ropy naftowej, otrzymywanych przy pomocy katalitycznego krakowania oraz z gazu ziemnego i węgla z zastosowaniem syntezy na pseudo-

Tablica 6. Porównanie syntezy Fi-Tro (bez recyrkulacji) z Hydrocol-Process

	Średniociśnieniowa synteza Fi-Tro na katalizatorze kobaltowo-torowym		Synteza Hydrocol-Process na katalizatorze żelaznym	
	% wagowy	zawartość olefin, % ob.	% wagowy	zawartość olefin % ob.
C ₃ + C ₄	10	40	32	82
Benzyna	30	26	56	85 — 90
Frakcja Diesla	33	8	8	75 — 85
Reszta	27	—	4	—

upłynnionym katalizatorze żelaznym. Dane te podano w tablicy 7.

Proces syntezy benzyny z węgla pociąga za sobą najmniej- szy rozchód metalu (stali), co związane jest z niskim rozcho- dem jego przy wydobyciu i transporcie węgla.

3. Deficyt ropy naftowej w Polsce

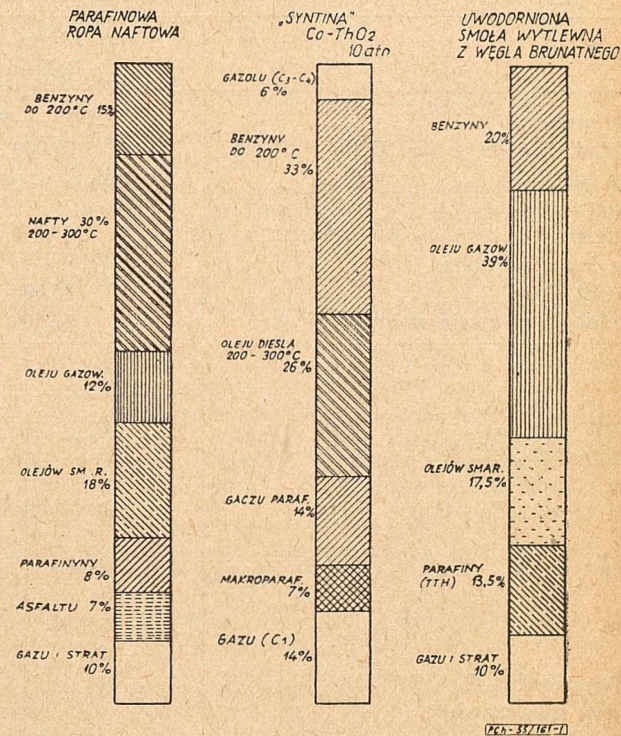
W naszych warunkach dla zaspokojenia szybko wzrastające- go zapotrzebowania na produkty naftowe najprostszym rozwią- zaniem byłoby zwiększenie wydobycia ropy naftowej oraz wy- dobycia gazu ziemnego, jako najrentowniejszego surowca do syntezy Fischera-Tropscha.

Wobec braku odpowiednich ilości tych surowców staramy się z konieczności rozwiązać sprawę przez import ropy nafto- wej.

Tablica 7. Obliczenie kosztów własnych benzyny z ropy naftowej, gazu ziemnego i węgla kamiennego⁶⁾

Surowiec wyjściowy	Ropa naftowa	Gaz ziemny	Węgiel kamienny
Koszt surowca w do- larach	1.85 za 1 hektolitr	3.54 za 100 m ³	3.20 za tonę
Proces	katalityczne krakowanie	synteza na pseudo- upłynnio- nym kata- lizatorze żelaznym	synteza na pseudo- upłynnio- nym kata- lizatorze żelaznym
Nakład kapitału w do- larach na t na dobę	59 000	74 500	77 300
Wydajność benzyny na produkty ciekłe w %	87	90	89
Rozchód stali t/doba	71,0	71,8	47,3
Wydatki w dolarach na litr:			
surowiec	1.87	0.63	1.06
produkcja	0.95	0.98	1.14
transport produkt.	0.26	0.86	—
Koszt 1 litra	3.00	1.87	2.20
amortyzacja 5%	0.21	0.50	0.74
	3.21	2.37	2.94

Lecz oparcie produkcji na imporcie stwarza niestaość i nie- pewność ilościowego i jakościowego składu surowca, od któ- rego uzależniona jest oparta na nim przeróbka, a poza tym w pewnych decydujących dla Państwa momentach może oka- zać się krytyczne.



Rys. 1 — Źródła węglowodorów parafinowych

Obok więc wysiłków w kierunku zwiększenia krajowego wydobycia ropy naftowej należy oprzeć rozwój bazy węglowodorowej o przeróbkę węgla przez:

1. Odpowiednie nowoczesne zgazowanie węgla do produkcji gazu do syntezy (tlenku węgla i wodoru) oraz syntezy uwodorniania tlenku węgla na węglowodory płynne i stałe (synteza Fischera-Tropscha).

2. Uwodornienie węgla na paliwa płynne metodą Bergiusa.
3. Uwodornienie smoły wylwnej z węgla brunatnego (Tief-Temperatur-Hydrierung).

Rys. 1 uwidacznia przykładowy skład najbogatszej w parafinę ropy naftowej karpackiej, syntyny kobaltowej średniociśnieniowej i uwodornionej smoły wylwnej z węgla brunatnego jako surowców parafinowych.

Synteza Bergiusa nie jest jeszcze w kraju stosowana i wyników tego procesu nie podajemy.

4. Zalety syntezy Fischera-Tropscha

Dokładny przegląd niezwykle bogatej literatury przedwojennej, niemieckich badań z okresu wojny¹⁸⁾ oraz postępu powojennego w dziedzinie uwodornienia tlenku węgla^{8, 12, 22)} i polskich badań¹⁹⁾ doprowadza do wniosku, że synteza Fischera-Tropscha daje węglowodory wysokiej jakości.

Syntyna z syntezy Fischera-Tropscha pod względem czystości i jednolitości składu grupowego jest doskonałą syntetyczną ropą naftową parafinową, gdyż złożona jest tylko z węglowodorów łańcuchowych, nie zawiera węglodorów o budowie pierścieniowej, jak aromaty, nafteny i ich pochodne. Poza tym syntyna nie zawiera również siarki ani jej związków, których mniejszą lub większą zawartość spotykamy zawsze w ropach naftowych naturalnych.

Najprostszy i najczystszy skład grupowy osiąga się przez syntezę Fischera-Tropscha na katalizatorze kobaltowym przy ciśnieniu atmosferycznym.

Otrzymuje się z niej prawie czyste węglowodory parafinowe z domieszką tylko 0,3% tlenowych połączeń licząc na otrzymaną syntynę.

Według badań Buchnera¹⁸⁾ (BIOS nr 1722) zawartość olefin o podwójnym wiązaniu w położeniu α w pierwotnych produktach otrzymywanych z syntezy na katalizatorze kobaltowym przy normalnym ciśnieniu wynosi 8–12%, podczas gdy w produkcie pierwotnym z syntezy kobaltowej średniociśnieniowej z recyrkulacją gazu wodnego zawartość tych olefin dochodzi do około 35%, a w produkcie otrzymywanym przez krakowanie syntyny kobaltowej normalniociśnieniowej na instalacji Dubbsa sięga do około 68%.

W Niemczech w każdej prawie instalacji Fi-Tro była instalacja do krakowania. W syntynie z kobaltowego katalizatora otrzymywano tam coraz wyższą zawartość olefin, a mianowicie:

- 1) Przy ciśnieniu atmosferycznym około 10%,
- 2) przy ciśnieniu 10 atmosfer. z recyrkulacją od 10 do 20%,
- 3) przy ciśnieniu 10 atmosfer. z recyrkulacją gazu i przy stosunku $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1,2$, około 50%.

System trzeci ma jeszcze i tę cenną zaletę, że osiąga się w nim jednocześnie wysoką zawartość tak dziś cennych i poszukiwanych węglodorów parafinowych stałych.

Analizę syntez Fi-Tro w Niemczech podano w tablicy 8, wg BIOS nr 805¹⁸⁾.

W tablicy 8 zestawiono wyniki syntezy Fischera-Tropscha w trzech zakładach w różnych podanych warunkach.

Jak z tego zestawienia wynika Zakłady Hoesch — Benzin w Dortmundzie stosując trzystopniowy system przy ciśnieniu 10 atm osiągnęły największą przeciętną wydajność gazu = 12% i makroparafiny = 10%. Firmy niemieckie przeprowadziły wspólne badania nad syntezą obiegową celem osiągnięcia dużej wydajności olefin w niskich frakcjach oraz gazu i makroparafiny we frakcjach wyższych syntyny.

Do tego systemu stosuje się gaz o stosunku $\text{H}_2:\text{CO} = 1,2:1$ (niezmieniony gaz wodny). Niezbędne dodatkowe urządzenie składa się z włączenia recyrkulacji do pierwszego stopnia w stosunku 3:1 z jednoczesną kondensacją produktów płynnych (olefin).

Na katalizatorze kobaltowym przy ciśnieniu 10 atm otrzymywano w Niemczech nawet 17% wydajności gazu i 10% wydajności makroparafiny.

Najważniejszą zaletą syntezy Fischera-Tropscha na katalizatorze kobaltowym jest to, że produktami jej są prawie wyłącznie węglowodory parafinowe i olefiny o prostych łańcuchach, ilość rozgałęzionych homologów (izoparafiny i izoolefiny) dochodzi tylko do 10% w wyższych frakcjach syntyny.

Specjalne znaczenie ma ta zaleta syntezy kobaltowej przy stosowaniu poszczególnych frakcji syntyny do syntezy chemikaliów, zwłaszcza produktów tłuszczowych. W tym wypadku bowiem wymagana jest możliwie najmniejsza domieszka izo-

Tablica 8. Analiza syntez Fi-Tro w Niemczech

	Krup Wanne Eickel Bohum		Wiktor Castrop Rauksel Bohum		Dortmund Hoesch Benzin	
Rok budowy	1937 — 38		1953 —		1937	
Nakład kapitału w tys. DM	30.000		24.000		30.000	
Typ instalacji	1 atm. 2 stopn. ciśn.		2 stopniowy atmosfer.		3 stopniowy średniociśn.	
Surowce:						
Koks t/rok	335.000		137.000		250.000	
Gaz koks. m ³ /doba	—		240.000		—	
Węgiel t/rok	25.000		—		42.000	
Produkcja w czasie wojny w t/rok	63.500		41.500		54.000	
	całość	% olefin	całość	% olefin	całość	% olefin
Gazol (C_8-C_4)	10		13		10	
Benzyna (C_5-C_9)	44	40 — 50	32 — 165°C 46,5	30 — 40	20	50 — 60
Olej Diesla ($\text{C}_{10}-\text{C}_{13}$)	10		163 — 230 15,5		25,5	
Kogazyna ($\text{C}_{14}-\text{C}_{18}$)	230 — 320°C 16 320 — 550°C		230 — 320 17,5 320 — 450		22	
Makroparafina C_{35}	8 4		7 2,5		12 10	
Kwasy tłuszczowe	—		—		0,5	
Alkohole						
Katalizator	Kobalt		Kobalt		Kobalt	
Pracownicy	930		485		470	
Ilość t. koksu i węgla na 1 tonę produktów	5,67				5,4	
Koszty na 1 t. prod. DM	271		322		268	
Prod. gazu t/rok	5080		2900		6420	

Tablica 9. Wpływ składu gazu na wydajność i skład produktów

Stos. CO : H ₂	g/m ³	Podział frakcji				Zawartość olefin do 150° C w %
		do 150°	150 — 200°	250 — 310°	parafina	
1 : 2	158,6	23,6	14,7	27,5	34,2	7,6
1 : 1,65	137,2	20,6	15,4	26,0	36,0	25,5
1 : 1,42	146,6	20,3	11,5	26,4	41,6	37,6
1 : 1,10	136,9	12,8	11,8	22,4	53,0	53,6

parafin i izoolefin, które mogą dawać pochodne tlenowe: izoalkohole i izokwasy o znacznie gorszych własnościach niż kwasy lub alkohole o łańcuchach prostych.

W tym względzie katalizator żelazny okazał się gorszy od kobaltowego.

W ostatnich latach II wojny światowej z powodu odcięcia dostaw kobaltu prawie wszystkie firmy niemieckie posiadające

Tablica 10. Skład produktów syntezy Fischera-Tropscha przy rozmaitym ciśnieniu

Ciśnienie	Skład produktów %				
	C ₁	C ₃ — C ₄	Węglowod. do 200°C	Węglowod. 200 — 320°C	% stałej parafiny
atmosferyczne	18	11	43 olefin 35%	20 olefin 11%	8
10 atm.	14	6	33 olefin 18%	26 olefin 9%	21

Tablica 11. Wydajność węglowodorów przy różnych ciśnieniach wobec katalizatora Co-ThO₂- ziemia krzemkowa w ciągu 28 dni pracy.

Ciśnienie	g/m ³	Stałe parafiny g/m ³	Olej powyżej 200°C g/m ³	Benz. do 200°C g/m ³	Węglowodory gazowe C ₃ —C ₄ g/m ³
0 atm.	117	10	38	60	39
1,5 „	131	15	43	73	50
5 „	150	60	51	39	33
15 „	145	70	36	39	33
50 „	138	54	37	47	21
150 „	104	27	34	43	31

instalacje Fischera-Tropscha prowadziły na półtechnicznych instalacjach doświadczenia nad tą syntezą na katalizatorze żelaznym.

Ogólny wynik tych badań wykazał, że podczas gdy katalizator kobaltowy kieruje syntezą w stronę wytwarzania głównie

Tablica 12. Szczegółowa analiza płynnych produktów syntezy z gazu wodnego otrzymanych na katalizatorze kobaltowym pod ciśnieniem średnim (7 atm) z recyrkulacją⁸⁾

Granica wrzenia, °C przy 760 mm Hg	do 105	105 — 175	175 — 210	210 — 253	253 — 290	290 — 320	320 — 360
Ilość węgla w łańcuchu	do C ₇	C ₈ — C ₁₀	C ₁₁ — C ₁₂	C ₁₃ — C ₁₄	C ₁₅ — C ₁₆	C ₁₇ — C ₁₈	C ₁₉ — C ₂₀
Wydajność w % wagowych	4,3	20,4	22,6	12,6	14,0	9,6	6,1
Ciężar właściwy, przy 20°C	0,693	0,733	0,751	0,763	0,774	0,783	0,784
Zawartość olefin w proc. na frakc.	43	41,9	41,0	33,3	28,0	10,9	14,5
Zawartość alkoholi w % na frakcję	12,2	13,0	9,3	9,0	8,4	7,1	4,8
Zawartość aldehydów	4,0	1,0	0,0	0,0	0	0	0
Zawartość kwasów tł. w % na frakcję	0,06	0,07	0,04	0,05	0,1	0,1	0,2
Zawartość estrów w % na frakcję	0	0,9	0,6	0,7	0,8	3,4	4,6
Zawartość sulfonuj. substancji w % objętościowych	65	62	51	43	38	32	—

węglowodorów parafinowych o prostych łańcuchach, katalizator żelazowy sprzyja powstawaniu łańcuchów rozgałęzionych, zarówno węglowodorów nasyconych jak i nienasyconych oraz tworzeniu się olefinowych pochodnych tlenowych i pochodnych wielokształczkowych.

5. Niektóre parametry syntezy Fischera-Tropscha

Wpływ zmiany poszczególnych parametrów syntezy Fischera-Tropscha podaje między innymi I. B. Rappaport.³⁾

W tablicy 9 podano wpływ składu gazu na wydajność i na skład produktu z uwzględnieniem zawartości olefin, przy kata-

Tablica 13. Zestawienie pierwotnych produktów syntezy Fi-Tro wg Kainera²⁵⁾

Według F.Fischera ⁹⁾			Według Wachsa i Reitstöttera
Produkty pierwotne	Wagowe %	Zawartość olefin	Wagowe %
Gazol	8	55	8
C ₃ — C ₄			
Benzyna z węgla aktywn.	46	45	35
Kogazyna I	14	25	19
Kogazyna II	22	10	18,5
Gacz	7	—	15
Makroparafina	3	—	4,5

lizatorze Co-ThO₂-MgO-ziemia krzemkowa, ciśnienie 10 atm i temperaturze 192—194°.

W tablicy 10 — skład produktów przy rozmaitym ciśnieniu. Przy ciśnieniu 10 atm długość życia katalizatora kobaltowego wzrasta do 6 miesięcy zamiast 4—5 miesięcy przy ciśnieniu atmosferycznym.

F. Martin¹⁰⁾ podaje, że na 1 tonę pierwotnych produktów zużywa się 4,9 kg koksu lub 6,8 kg brykietów z węgla brunatnego.

6. Postępy w procesie uwodorniania tlenku węgla

W ciągu ponad dziesięciu lat poczyniono w tej syntezie liczne ulepszenia, które na kobaltowym katalizatorze dają wyniki przytoczone przez Wachsa i Reitstöttera.¹¹⁾ Autorzy podają, że obecnie na 1 t produktów pierwotnych zużywa się już tylko 4,2 t koksu.

Komisje alianckie ujawniły usiłowania niemieckich badaczy i firm w czasie wojny w dwu kierunkach:

1. obniżenia kosztów stadiów produkcyjnych syntezy,
2. wykorzystania syntezy jako podstawowej bazy surowcowej do syntez organicznych.

Uwodornienie tlenku węgla metodą Fischera-Tropscha można podzielić na trzy podstawowe stadia:

1. produkcja gazu do syntezy wraz z jego oczyszczaniem,
2. synteza właściwa,
3. przeróbka produktów syntezy.

Przy gruntownej analizie kosztów syntezy Fischera-Tropscha, podanej przez Tramma¹²⁾, okazuje się, że zależnie od ceny węgla koszty rozkładają się, jak to podano w tablicy 14.

Z dziewięciu zakładów Fischera-Tropscha zbudowanych w Niemczech w latach 1935—39 siedem stosowało koks — najdroższy surowiec węglowy.

Stąd obciążenia produkcji gazu do syntezy wynoszą od 2/3 do 4/5 całkowitych kosztów syntezy.

Obecnie po opracowaniu bezpośredniego zgazowania węgla w postaci metody pyłowo-tlenowo-parowej, jak np. sposób Koppers-Totze¹³⁾ koszt tego stadium syntezy można obniżyć o przeszło 30%.

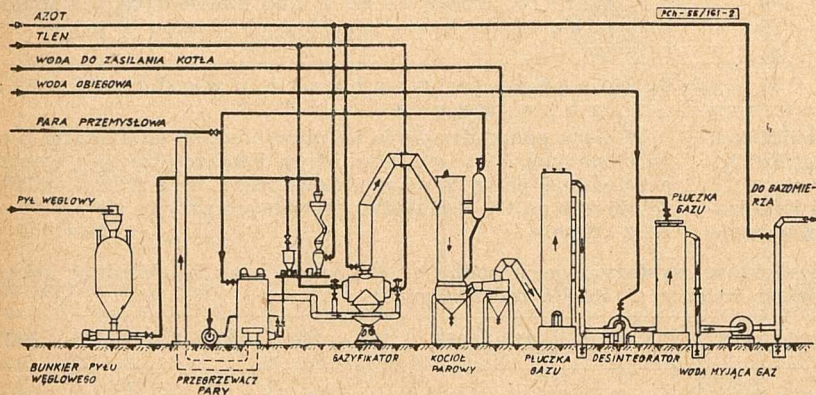
To obniżenie kosztu osiąga się nie tylko przez zmniejszenie ilości surowca na tonę produktu, ale i przez możliwość stosowania miały węglowej zamiast drogiego koksu oraz dlatego, że przy procesie tym zbyteczne stają się drogie metody oczyszczania gazu wodnego, ponieważ siarka występuje w nim tylko w postaci nieorganicznej, a wszelkie inne zanieczyszczenia ulegają całkowitemu spalaniu.

Tablica 14. Koszty syntezy Fischera-Tropscha zależnie od ceny surowca

Stadia	Koszty produkcji	
	przy tanim surowcu	przy drogim surowcu
	%	%
1. Produkcja gazu	62	80
2. Synteza	27	12,5
3. Przeróbka	11	7,5
	100	100

Schemat gazyfikacji pyłu węglowego i sekcji gazyfikatora metody Koppers-Totze¹³⁾ zaczerpnięty z pracy tego ostatniego¹³⁾ podano na rys. 2 i 3.

Inna metoda gazyfikacji węgla¹⁴⁾ we wrzącej warstwie przez wdmuchiwanie tlenu i pary wodnej w stosunku 1:1,6 daje



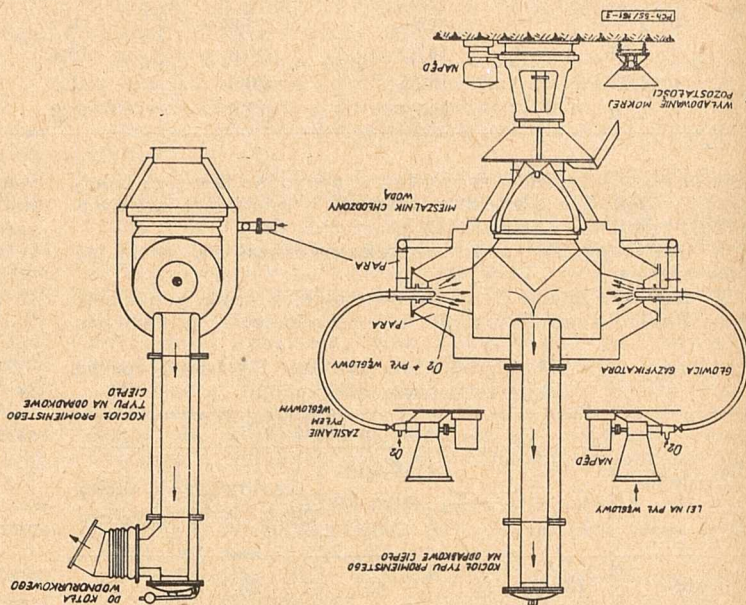
Rys. 2 — Schemat gazyfikacji pyłu węglowego

Tablica 15. Skład syntyny z gazu wodnego na kobaltowej średniociśnieniowej syntezie z recyrkulacją

Nazwa	Gazol	Benzyna	Olej Diesla	Kogazyna	Gacz do 490°C	Makroparafina
% na syntinę	10	20	23	20	20	7
Ilość węgla w łańcuchu	C ₃ — C ₄	C ₅ — C ₉	C ₁₀ — C ₁₄	C ₁₅ — C ₁₇	(do 490°C) C ₁₈ — C ₃₅	(powyżej 490°C) powyżej C ₃₅
% olefin + tlenowych połączeń	65	60	40	30	—	—

możność bezpośredniego otrzymywania gazu do syntezy nawet o składzie CO:H₂ = 1:1,5.

Podobny skład gazu był wypróbowany z powodzeniem w Niemczech w latach 1943—44 do syntezy Fi-Tro z recyrkulacją na katalizatorze kobaltowym o standartowym składzie 100 CO:5 ThO₂:8 MgO:200 ziemi okrzemkowej.



Rys. 3 — Sekcja gazyfikatora

Taki skład gazu wodnego (1,5 H₂:1 CO) zastosowano w Niemczech do kobaltowej średniociśnieniowej syntezy celem otrzymania maksymalnej zawartości olefin w bezpośrednich produktach syntezy Fischera-Tropscha, usiłując w ten sposób uniknąć krakowania na olefiny.

Doświadczenia te przeprowadzone w kilku zakładach dały bardzo pomyślne wyniki i cztery zakłady ze średniociśnieniową syntezą (kobaltową) miały przejść na ten system z recyrkulacją gazu.⁸⁾

Te niemieckie doświadczenia wypracowały odmianę średniociśnieniowej kobaltowej syntezy Fischera-Tropscha dającej niezwykle cenną syntinę, która zawiera we frakcjach niskiej średniowrzących duże zawartości monoolefin (do 60% na frakcję), a w wysokowrzących frakcjach (powyżej 320°) parafiny stałe o wydajności do 30% licząc na syntinę.

Skład takiej syntyny podano w tablicy 15.

Podstawą do rozwoju tego kierunku syntezy Fi-Tro w Niemczech było dążenie do otrzymywania z olefin syntyny olejów smarowych metodą polimeryzacji ich na bezwodnym AlCl₃.

Metoda ta odkryta przez Friedela i Craftsa w 1877 roku rozwijana była następnie na produktach krakowania ropy naftowej i jej frakcji.¹⁵⁾

Zastosowana ona została w Niemczech w czasie ostatniej wojny do produkcji wysokogatunkowych olejów smarowych na bazie olefin syntyny i produkcja doszła do 15.000 t/rok w latach 1943/44.

Oleje smarowe wyrabiane były w Niemczech podczas wojny za pomocą chlorku glinowego czterema metodami:

- 1) Przez polimeryzację gazowego etylenu otrzymywanego z etanu, (który można otrzymać też z frakcji C₁—C₂ powyżej podanej odmiany syntezy Fischera-Tropscha), lub z acetyleny.

Tablica 16. Charakterystyka olejów Diesla z syntyny, nafty i węgla

Wskaźnik	Wyściowy surowiec				
	Olej Diesla z syntyny	Smola	Mieszanina: olej Diesla z syntyny + smola		Ol. gazowy z ropy naftowej
			nierafin.	rafinow.	
C. wł. przy 15°C	0.760	1.060	0.826	0.855	0.857
Temp. zapłonu, °C	48	112	70	70	90
Temp. krzepnięcia	− 20	0	− 20	− 20	− 30
Temp. wrzenia	215	260	260	260	273
Siarka	0	0.8	0.4	0.1	0.5
Q kcal/kg	10300	9800	10260	10200	10200
Nierozp. w benzolu	0	2.5	0.46	0.03	0.05
Liczba cetanowa	96	20	60	60	50

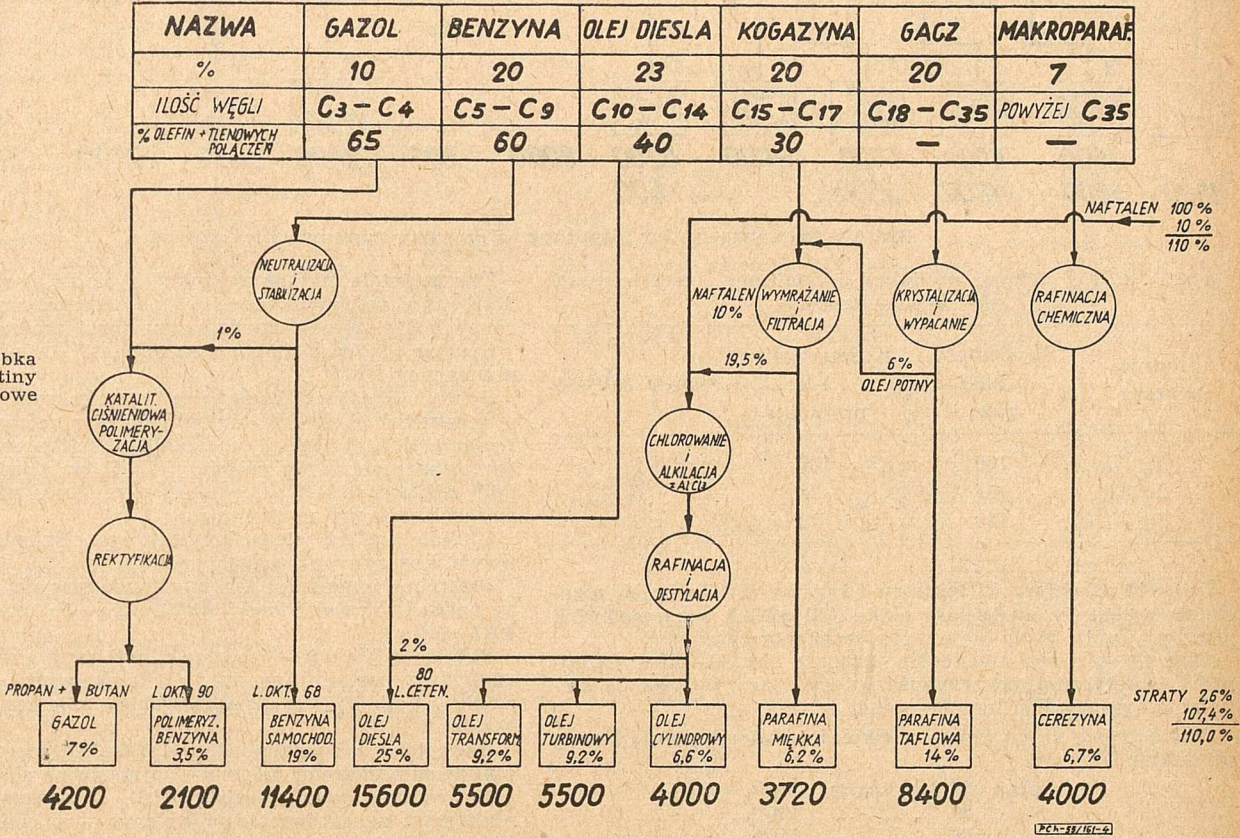
2) Przez polimeryzację olefin z benzyny i oleju Diesla z syntazy Fi-Tro kobaltowej (zwłaszcza wyżej podanej odmiany z recyrkulacją gazu).

3) Przez polimeryzację węglowodorów parafinowych i aromatycznych (naftalenu).

4) Przez polimeryzację mieszanin spolimeryzowanych już olefin i olejów smarowych pochodzenia naftowego.

Celem zwiększenia wydajności olefin wszystkie instalacje Fischera-Tropscha były zaopatrzone w instalacje krakujące.

Rys. 4 — Przeróbka 60 000 t/rok syntyny na produkty naftowe



7. Przeróbka syntyny na produkty naftowe

Dodatkowo do wyżej przytoczonych danych odnośnie olejów smarowych musimy uświadomić sobie jeszcze następujące fakty:

- 1) Synteza kobaltowa z recyrkulacją dzięki wysokiej zawartości monoolefin daje benzynę o liczbie oktanowej do 68.
- 2) Olej dieslowy z syntazy Fi-Tro ma liczbę cetanową do 100 i jest wysokiej czystości, a więc nadaje się doskonale do mieszanek ze smolą półkoksową na paliwo dieslowe (jak to podano w tablicy 16).
- 3) Frakcję gazolową można spolimeryzować na benzynę lotniczą o liczbie oktanowej 90.

W ten sposób łatwo przyjdzie zestawić ciąg produkcyjno-przerobczy syntyny kobaltowej średniociśnieniowej z recyrkulacją na produkty „naftowe” o bardzo wysokiej kalkulacji i bardzo wysokiej wartości ekonomiczno-technicznej dla naszych obecnych potrzeb.

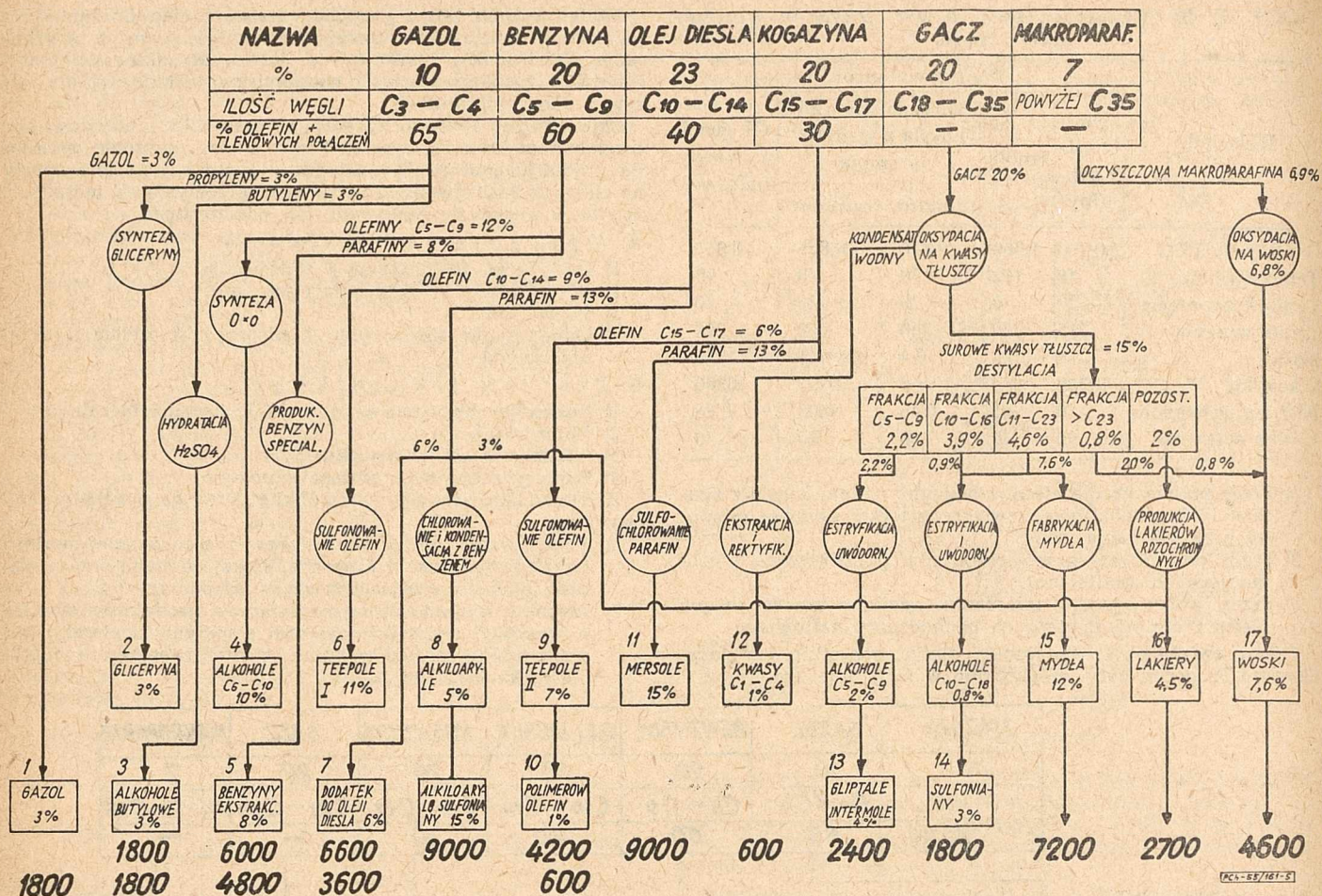
Skład takiej syntyny, sposób jej przeróbki i otrzymywane produkty podano na rys. 4. Ten schemat przeróbki syntyny na produkty „naftowe” opracowany przez autora jest oparty na znanych i stosowanych już w skali przemysłowej metodach, czy to w przemyśle naftowym, czy chemicznym.

A. Operacje jednostkowe

- 1) Destylacja, rektyfikacja i stabilizacja
- 2) Wymrażanie, krystalizacja i sączenie
- 3) Wypacanie
- 4) Odbarwianie absorpcyjne i adsorpcyjne ziemiami aktywowanymi

B. Procesy jednostkowe

- 1) Rafinacja chemiczna alkaliami i kwasami mineralnymi
 - 2) Chlorowanie
 - 3) Alkilacja z chlorkiem glinowym
 - 4) Polimeryzacja z chlorkiem glinowym
- Zaletami tego schematu przeróbki syntyny na produkty „naftowe” są:
- 1) Zastosowanie znanej już i dobrze rozpracowanej syntezy kobaltowej Fischera-Tropscha, której odmiana pod ciśnieniem atmosferycznym jest u nas już opanowana.
 - 2) Wysoka wydajność najcenniejszych produktów syntezy o wysokiej jakości i czystości z małymi stratami i bez potrzeby stosowania wysokich ciśnień i temperatur (uniknięcie krakowania itp.).



Rys. 5 — Przeróbka syntyny 60 000 t/rok na produkty tłuszczowe i ich pochodne

Tablica 17. Wzrost produkcji i obniżenie kosztów przez ruch kilkustopniowy

Stopnie syntezy	Wydajność g/Nm ³ gazu	Koszty ogólne 1 kg produktu	Koszty syntezy
1	100	100	5
2	135	78	6
3	150	72	7

Do 1944 roku fabryki Fischera-Tropscha w Niemczech przeciętnie osiągnęły wydajność około 150 g/Nm³ węglowodorów powyżej C₃, tj. około 70% wydajności teoretycznej.

Obecnie zakłady niemieckie osiągają już 90–95% wydajności teoretycznej, co oczywiście decydująco wpływa na kalkulację syntezy Fischera-Tropscha.

Jednocześnie ze wzrostem wielkości instalacji maleją koszty produkcji:¹²⁾

przy 25 tys. t/rocz.	160%
" 50 " " "	130%
" 100 " " "	110%
" 200 " " "	100%
" 500 " " "	90%

8. Chemiczna przeróbka syntyny

Schemat chemicznej przeróbki syntyny uwidocznił na rys. 5.

Rozpracowując doświadczenia prowadzące do wyjaśnienia wpływu obecności olefin w gazie do syntezy na syntezę węglowodorów metodą Fischera-Tropscha pod normalnym ciśnieniem Roelen potwierdził obserwacje Smitha¹⁶⁾, który wykazał, że otrzymywane produkty zawierają duże ilości tlenowych połączeń organicznych. Roelen zgłosił w 1938 r. patent na podstawowe zasady syntezy okso.

W 1940 roku IG Farben i Ruhrchemie zawiązały spółkę do wykorzystania syntezy okso.

Tak powstała metoda produkcji z olefin, tlenku węgla i wodoru (gazu wodnego) aldehydów i alkoholi tłuszczowych, tak cennych dla szeregu dziedzin przemysłu chemicznego.

Syntezę okso omawia również Villmart¹⁷⁾ oraz Storch i współpracownicy.⁸⁾

Synteza Fischera-Tropscha z recyrkulacją daje kogazynę o zawartości około 30% olefin i dlatego celowe będzie zastosowanie do tej frakcji przedniego sulfonowania olefin dla ich wykorzystania do produkcji środków piorących typu Teepoli, zaś pozostałe węglowodory parafinowe należy poddawać sulfochlorowaniu na Mersole.

Uniknie się też wtedy kosztownego ciśnieniowego uwodorniania kogazyny na mepazynę.

Przeróbce przedniej przez sulfonowanie na „Teepole” należy poddać również frakcję syntyny C₁₀–C₁₄ zawierającą około 40% olefin.

Reszta tej frakcji — węglowodory parafinowe — może być częściowo zastosowana jako dodatek wysokogatunkowy do smoły półkoksowej przy wyrobie mieszanki do silników Diesla.

Częściowo zaś węglowodory tej frakcji mogą być użyte do alkilowania benzenu, toluenu i naftalenu na alkiloaryle metodą chlorowania i kondensacji z AlCl₃ i następnie sulfonowanie alkiloaryli na alkiloarylo-sulfoniany — znane środki piorące, których jeszcze nie produkujemy.

Frakcja gazu parafinowego C₁₈–C₃₅ będzie utleniana znana metodą Witten Verfahren na kwasy tłuszczowe.¹⁸⁾

Niemcy wybudowali do 1944 roku cztery zakłady tego typu w Wittem, Oppau, Magdeburgu i Kędzierzynie, a po wojnie w NRD — Rodleben i Zeitz.

W Polsce w Kędzierzynie przeprowadzamy obecnie rozruch pierwszego etapu tej syntezy jako drugiej wytwórni Zakładu Produktów Tłuszczowych, obie wytwórnie razem według podanego schematu przerabiałaby już 27% syntyny tego rodzaju.

Wreszcie frakcja gazu C₃–C₄, zawierająca około 65% olefin, po rozfrakcjonowaniu na propan, propylen i butan, butylen, dałaby surowce na dwie następne syntezy: propylen na glicerynę, a butylen przez hydratację kwasem siarkowym na deficytowy dziś alkohol butylowy.

Należy zaznaczyć, że frakcja gazowa C₁—C₂ z tej syntezy zawiera do 20% etylenu, który będzie mógł być przerobiony znaną metodą na tlenki etylenu do produkcji detergentów.

W wypadku zwiększonego zapotrzebowania na olefiny stosuje się krakowanie kogazyny lub gazu parafinowego.

Dla przeróbki wysokotopliwej parafiny syntetycznej (makroparafiny) na gacz (parafina miękka) stosuje się krakowanie uwodorniające. Do roku 1939 Niemcy przerabiali tylko około 15% syntyny na produkty chemiczne, w 1941—44 już około 32%¹⁹⁾.

Obecnie przy odpowiednim doborze odmiany syntezy Fischera-Tropscha i odpowiednim układzie schematu przeróbki można dojść do około 90% przeróbki syntyny na chemikalia.

Przedstawiony na rys. 5 schemat przeróbki syntyny średniociśnieniowej z recyrkulacją dałby właśnie możliwość przerobu około 90% jej produktów na podstawowe organiczne chemikalia znanymi dobrze opanowanymi i stosowanymi już w innych krajach metodami.

Należy zwrócić uwagę, że w schemacie tym uwidoczniło się możliwości produkcji z syntyny aż 63% (wagowych) środków piorących najważniejszych typów:

Teepole	18%
Alkiloarylo-sulfoniany	15%
Mersole	15%
Sulfonaty	3%
Mydła	12%
Razem	63%

Zwłaszcza syntyna kobaltowa średniociśnieniowa jest doskonałym surowcem do otrzymywania detergentów z powodu możliwości produkcyjnych i zawartości węglowodorów o prostych łańcuchach.

Na podstawie obcej literatury wiemy, że boczne łańcuchy w hydrofobowej (węglowodorowej) części detergentu są niepożądane, ponieważ mają tendencję do obniżania jego wartości.

Szmidtgal²⁷⁾ w swojej publikacji podkreśla również, że dla uzyskania pełnowartościowych syntetyków piorących najodpowiedniejsza jest taka metoda syntezy węglowodorów, która daje frakcje naftowe i parafinowe o prostych łańcuchach oraz dobrą wydajność frakcji parafinowej.

Śluszność powyższego potwierdza wiele faktów i doświadczeń przytoczonych w literaturze o detergentach. W naszych więc warunkach najodpowiedniejszym kierunkiem tworzenia przemysłu syntetycznego tłuszczowego i detergentowego jest kierunek poprzez syntezę Fischera-Tropscha średniociśnieniową na katalizatorze kobaltowym z recyrkulacją gazu i z przeróbką zgodnie z schematem na rys. 5 na bazie węglowej.

Śluszność takiego kierunku dla Polski autor uzasadnia dokładnie w swej poprzedniej pracy.²⁸⁾

Opracowany przez autora schemat chemicznej przeróbki syntyny (rys. 5) przewiduje podane niżej operacje i procesy jednostkowe:

- A. Operacje jednostkowe
1. Destylacja, rektyfikacja, stabilizacja

2. Wymrażanie, krystalizacja i sączenie

3. Wypacanie

4. Odbarwienie absorpcyjne i adsorpcyjne ziemiemi aktywowanymi

5. Wydzielanie węglowodorów parafinowych z mieszanek z izoparafinami i olefinami metodą moczniową.²⁰⁾
- B. Procesy jednostkowe
1. Utlenianie

2. Uwodornianie

3. Estryfikacja

4. Alkylacja

5. Polimeryzacja

6. Kondensacja

7. Chlorowanie

8. Sulfonowanie

9. Chlorosulfonowanie

10. Zobojetnianie

11. Oksonizacja

12. Amidowanie

Podstawowe syntezy chemiczne oparte na syntynie, a włącznie do schematu na rys. 5:

1. Synteza gliceryny

2. " alkoholi butylowych

3. " „okso” alkoholi C₆—C₁₀

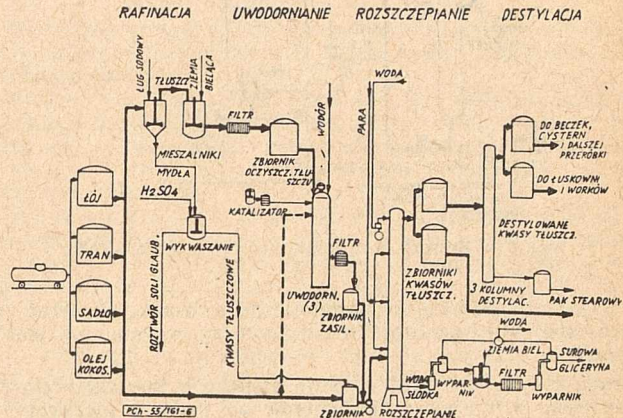
4. Synteza ciał powierzchniowoczynnych:
- a) Teepole

b) Alkiloarylosulfoniany

c) Mersole

d) Sulfonaty

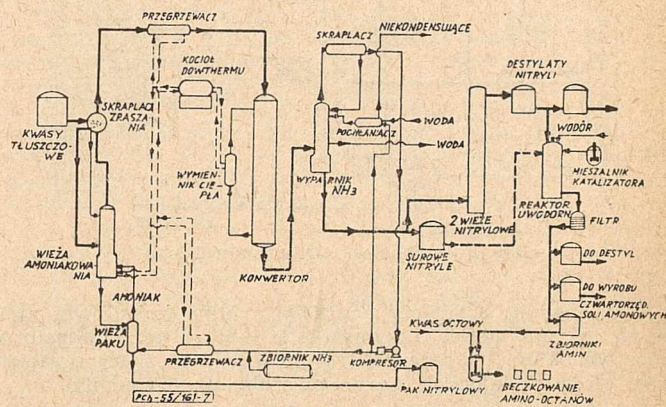
e) Mydła
5. Synteza kwasów tłuszczowych od C₁ do C₂₈ i wyżej.
6. Estryfikacja i uwodornianie kwasów tłuszczowych na alkohole C₄—C₂₈ i wyżej
7. Syntezy zmiękczaczy i rozpuszczalników
8. " wosków
9. " amidów, nityli i amin.
- R. Kenyon²¹⁾ omawia rozwój nowej ważnej produkcji z kwasów tłuszczowych naturalnych i amoniaku, mianowicie syntezę amidów, nityli, amin i ich soli, jak to podano w schematach zaczerpniętych z tej pracy na rys. 6, 7, 8 i 9.



Rys. 6 — Produkcja kwasów tłuszczowych

Tę ważną produkcję musimy uruchomić w Polsce na bazie kwasów tłuszczowych syntetycznych i syntetycznego amoniaku.

Kładąc podwaliny pod nowy u nas przemysł produktów tłuszczowych syntetycznych uruchomiliśmy w Kędzierzynie syntezę wosków już w roku 1949, a obecnie jesteśmy w trakcie uruchomiania syntezy kwasów tłuszczowych. Zgodnie z schematem na rys. 5 możemy już obecnie w Polsce przera-



Rys. 7 — Produkcja nityli i amin

biać 27% syntyny na syntetyczne woski i kwasy tłuszczowe.

W ten sposób podstawa do rentownej eksploatacji syntyny kobaltowej na krajowym surowcu — węglu kamiennym jest już w Polsce rzeczywistością.

Na bazie syntyny można by było rozwinąć produkcję dziś niezbędnych podstawowych chemikaliów organicznych dla szeregu przemysłów, które zaopatrywane są dotychczas z importu.

Przy dzisiejszym stanie technicznego udoskonalenia metody Fischera-Tropscha jedyną wadą syntezy kobaltowej w naszych warunkach jest brak wydobycia w naszym kraju kobaltu i toru.

Opisy modernizacji syntezy Fischera-Tropscha na katalizatorze żelaznym w Niemczech opisane zostały przez Tramma¹²⁾,

Niebezpieczeństwo wybuchów mieszanin palnych par i gazów z powietrzem

II. Słownictwo i przybliżone zależności pomiędzy własnościami charakteryzującymi to niebezpieczeństwo

A. Pilc

614.838

Instytut Chemii Ogólnej

Artykuł jest wstępem do dalszych prac, w którym autor uzasadnia stosowane przez niego słownictwo ważniejszych pojęć związanych z wybuchowością palnych par gazów w mieszaninie z powietrzem oraz podaje przybliżone reguły i wskazania, które pozwalają orientować się o stopniu występującego niebezpieczeństwa wybuchów w wypadku braku danych doświadczalnych. Uzasadnienie tych reguł podane będzie w następnych artykułach.

1. Wstęp

W warunkach fabrycznych wyjątkowo tylko niebezpieczeństwo wybuchu palnych par i gazów związane jest z występowaniem jednego czystego składnika palnego.

Najczęściej występują najrozmaitsze mieszaniny palnych par i gazów, a w literaturze fachowej nie znajdujemy dla nich konkretnych danych, które by charakteryzowały, w jakim stopniu zachodzi niebezpieczeństwo wybuchu lub jak należy mu zapobiegać. Często również brak takich danych dla nowych lub mniej rozpowszechnionych związków palnych interesujących przemysł. Wreszcie istnieje często konieczność oceny danych doświadczalnych z literatury, które mogą wprowadzać w błąd, jeżeli nie były znalezione w odpowiednich warunkach pomiaru.

Poważne wypadki spowodowane wybuchami palnych par i gazów, częste zapytania z różnych branż dotyczące tej dziedziny oraz trudności, jakie napotymano w Instytucie Chemii Ogólnej przy opracowywaniu nowych technologii, skłoniły autora do poszukiwania ogólnych wskazań i reguł, które by umożliwiały obliczanie brakujących danych interesujących technologa i projektanta.

Dane te powinny z wystarczającą dla celów przemysłowych dokładnością orientować o stopniu występującego niebezpieczeństwa i umożliwiać zastosowanie odpowiednich zabezpieczeń.

Nieważ są to pionierskie kroki i zakres przeprowadzonych w tej dziedzinie badań jest jeszcze dość ograniczony, autor może popełniać pewne błędy, wyciągać ze swych rozważań i badań zbyt daleko posunięte uogólnienia i wnioski, przeoczyć ciekawe odchylenia od wyprowadzonych reguł. Dlatego też autor uważa, że publikacje te powinny być traktowane jako materiały dyskusyjne i prosi zainteresowane osoby o krytyczne uwagi.

Słownictwo w Polsce w dziedzinie wybuchowości palnych par i gazów nie jest dotychczas ustalone. Dla uniknięcia nieporozumień autor podaje poniżej uzasadnienie słownictwa, które będzie stosował dla charakteryzowania niebezpieczeństwa wybuchów mieszanin gazowych.

2. Słownictwo

Zgodnie z określeniem podanym przez prof. D. Smoleńskiego¹⁾ z a p ł o n e m nazywamy rozpoczęcie szybko przebiegającej reakcji w określonym miejscu, od którego to miejsca reakcja (przy mieszaninie pozostającej w spoczynku) rozprzestrzenia się na całą objętość gazu, a z a p ł o n i e n i e m — jednocześnie lub prawie jednocześnie wywołanie reakcji w całej mieszaninie gazowej. Dla takiego przebiegu reakcji mieszanina gazowa musi być odpowiednio przygotowana (stężenie, ciśnienie, temperatura), aby prawdopodobieństwo rozpoczęcia reakcji było jednakowo wielkie we wszystkich miejscach.

Temperaturą zapłonu nazywamy najniższą temperaturę, w której pary nasycone nad palną cieczą uzyskują lub bardzo nieznacznie przekraczają (otwarte naczynia) stężenie odpowiadające dolnej granicy wybuchowości. Jest to zatem najniższa temperatura, w której zapłon pary nasyconej nad palną cieczą jest możliwy w danych warunkach pomiaru.

Temperaturą zapalności nazywamy najniższą temperaturę (zwykle wyższą o kilka do kilkudziesięciu stopni od temperatury zapłonu), w której po zainicjowaniu zapłonu warstewki par nasyconych nad cieczą, płomień utrzymuje się w naczyniu pomiarowym nad tą cieczą w ciągu co najmniej 3 sekund.

Nazwa ta wydaje mi się słuszniejszą od spotykanej dotychczas „temperatury palenia”²⁾ którą można by mylić z temperaturą spalania.

Poniżej tej temperatury ciecz nie jest zapalna, gdyż pary w czasie spalania nie mogą dostarczyć dość ciepła na odparowanie nowych ilości cieczy dla podtrzymywania palenia i na podniesienie temperatury gazów spalinowych do odpowiedniej wysokości.

Temperatura zapłonu jest to najniższa temperatura mieszaniny gazowej, w której bez dodatkowego inicjowania następuje szybkie (wybuchowe) spalanie się całej objętości tej mieszaniny (a więc jej zapłonu). Temperatura zapłonu zależy od metody pomiaru, rodzaju aparatury pomiarowej, czasu indukcji, składu mieszaniny gazowej, ciśnienia itp. Dlatego też ma ona znaczenie jako parametr wybuchowości porównywalny z temperaturą zapłonu innych składników palnych tylko przy zachowaniu podobnych warunków pomiaru.

Nazywanie inicjowania wybuchu przez podgrzanie mieszaniny gazowej do odpowiedniej temperatury „zapłonem”, a najniższej temperatury mieszaniny gazowej, w której zapoczątkowuje się reakcja spalania w całej masie gazu w sposób wybuchowy — „temperaturą zapłonu” wydaje mi się niesłuszne³⁾. Zgodnie z określeniami podanymi wyżej winno być „zapłonienie” i „temperatura zapłonienia”.

Temperatury spalania, płomienia, wybuchu mają znaczenie zgodne ze znaczeniem słów określających, przy czym normalnie oznaczają rzeczywiste temperatury osiągane w danych warunkach. Jeżeli jest inaczej, winno to być dodatkowo omówione, np. teoretyczna temperatura spalania — temperatura spalania obliczona dla określonych założeń, (całkowite spalanie, nieuwzględnienie strat ciepła i dysocjacji); minimalna temperatura spalania — rzeczywista temperatura szybkiego spalania się mieszaniny gazowej, odpowiadającej pod względem składu dolnej granicy wybuchowości; maksymalna temperatura spalania — rzeczywista najwyższa temperatura spalania uzyskiwana dla mieszanin o składzie zbliżonym do stechiometrycznego itp.

S a m o z a p ł o n oznacza samoczynne zapalenie się palnej substancji wbrew naszej woli, a więc bez rozmyślnego inicjowania. Najczęściej samozapłon jest powodowany przez zainicjowanie spalania w określonym miejscu palnej mieszaniny (na powierzchni ciała stałego, na ogrzanej ścianie naczynia, w miejscu dostępnym dla światła słonecznego, w miejscu rozładowania elektryczności statycznej lub w takim miejscu, gdzie warunki dobrej izolacji cieplnej sprzyjają przyspieszeniu powolnej egzotermicznej reakcji chemicznej itp.) Bardzo często samozapłon dotyczy ciał stałych (zapalenie się fosforu białego, pyłu lub miazły węglowej, szmat zabrudzonych pokostem itp.), jednak możliwy jest również samozapłon mieszanin gazowych.

Dolną granicą wybuchowości nazywamy najniższe stężenie palnego składnika lub palnych składników gazowych w mieszaninie gazowej, przy którym mieszanina taka może ulec szybkiej (wybuchowej) reakcji po uprzednim jej zainicjowaniu przez zapłon.

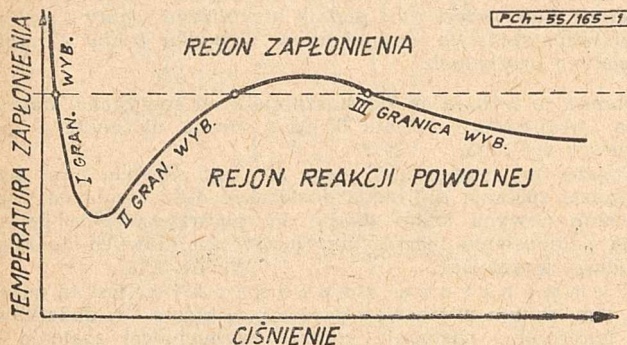
Górna granica wybuchowości stanowi najwyższe stężenie palnego składnika lub składników w mieszaninie gazowej, przy którym mieszanina taka może jeszcze ulec szybkiej (wybuchowej) reakcji po uprzednim jej zainicjowaniu przez zapłon.

Dwa ostatnie pojęcia obejmują nie tylko reakcje utlenienia składników palnych tlenem powietrza lub czystym tlenem,

lecz również inne reakcje silnie egzotermiczne, jak łączenie się wodoru lub metanu z chlorem itp.

Inicjowanie wybuchu w takich mieszaninach ma zwykle charakter zapłonu (iskra, rozżarzony drut, spłonka), gdyż w przeciwnym razie wartości otrzymywanych granic mogą ulec często znacznym zmianom. Dlatego też określanie granic wybuchowości w powyższym znaczeniu jako granic zapłnienia¹⁾ wydaje się niesłuszne. Są to raczej granice zapłonowe lub zapalności.

Badania wybuchowości mieszanin gazowych pod niskimi ciśnieniami, jako wyniku reakcji łańcuchowych, są zwykle przedstawiane w postaci krzywych zależności temperatury zapłnienia od ciśnienia, wykazujących charakterystyczne minima tych temperatur (wykres na rys. 1).



Rys. 1 — Krzywa graniczna zapłnienia¹⁾

Odcinek krzywej z lewej strony minimum przedstawia najniższe ciśnienia, przy których zapłnienie jest jeszcze możliwe, a prawy — wyższe graniczne ciśnienia, w których zanika wybuchowy przebieg reakcji w danej temperaturze. Te same składniki gazowe lecz wzięte w innym stosunku dają inne krzywe. To samo dotyczy czasu indukcji itp.

Poszczególne odcinki krzywych są więc granicznymi ciśnieniami, pod którymi zainicjowanie wybuchu przez zapłnienie jest jeszcze możliwe, a więc są to granice wybuchowości przez zapłnienie, lub krócej — granice zapłnienia. Przy inicjowaniu reakcji w mieszaninie gazowej przez zapłnienie uzyskuje się większe jej szybkości niż przy inicjowaniu reakcji przez zapłon, gdy gazy mają niższą temperaturę. W pierwszym przypadku reakcja ma przebieg bardziej wybuchowy niż w drugim. Podkreślenie tego w nazwie granicznych wartości ciśnień jest słuszne. Dlatego też oraz dla odróżnienia od granic wybuchowości, dotyczących stężeń palnych substancji i w związku z możliwością występowania w tej samej temperaturze zapłnienia jeszcze trzeciego granicznego ciśnienia, w którym znowu zapoczątkowuje się wybuchowy przebieg reakcji, będę nazywał lewy odcinek krzywej (najniższe ciśnienia) pierwszą granicą wybuchowości, prawy odcinek krzywej za minimum — drugą granicą wybuchowości, a odcinek krzywej za maksimum — trzecią granicą wybuchowości. Z nazwami tymi dla granicznych ciśnień spotkałem się po raz pierwszy w pracy prof. D. Smoleńskiego⁴⁾.

Przy stosowaniu powyższego słownictwa uzyskuje się zgodność z pojęciami podstawowymi „zapłon” i „zapłnienie”, odrębną nazwą dla odrębnego pojęcia i wreszcie pozostawienie bez zmiany nazwy takich pojęć, które przyjęły się od dawna w słownictwie polskim (temperatura zapłonu, dolna i górna granica wybuchowości dla granicznych stężeń itp.).

3. Zestawienie przybliżonych zależności pomiędzy własnościami palnych par i gazów

Artykuł w sprawie zapobiegania wybuchom palnych par i gazów w mieszaninie z powietrzem za pomocą gazów obojętnych³⁾, który ukazał się w roku bieżącym w „Przemyśle

Chemicznym”, jest pierwszym z tej serii⁵⁾. W artykule niniejszym będą podane dalsze przybliżone reguły i wskazania ułatwiające orientację w niebezpieczeństwie wybuchów mieszanin palnych par i gazów. Dokładniejsze uzasadnienie tych reguł będzie omówione w następnych artykułach.

a) Na podstawie analizy danych z literatury i przeprowadzonych obliczeń stwierdzono, że pomiędzy temperaturą spalania mieszaniny gazowej o składzie odpowiadającym dolnej granicy wybuchowości, a temperaturą zapłnienia, określoną metodą oddzielnego ogrzewania składników palnych i powietrza, istnieje prosta przybliżona zależność:

$$\frac{t_{\text{spalania}}}{t_{\text{zapłnienia}}} \cong 2 \quad (1)$$

Zależność ta jest powiązaniem temperatury spalania, temperatury zapłnienia i dolnej granicy wybuchowości.

b) Na podstawie danych z doświadczeń przeprowadzonych dla niektórych palnych składników gazowych stwierdzono, że dolna granica wybuchowości maleje wraz ze wzrostem temperatury mieszaniny gazowej. Z poprzedniej zależności wynika, że wartość dolnej granicy wybuchowości mieszaniny gazowej w podwyższonej temperaturze można obliczyć z dość znacznym przybliżeniem ze wzoru:

$$V_{\text{dolna}}^t = V_{\text{dolna}}^{20^\circ} \cdot \frac{2t_s - t}{2t_s} \quad (2)$$

w którym t_s — temperatura zapłnienia
 t — temperatura mieszaniny gazowej przed zainicjowaniem wybuchu.

c) Z pierwszego powiązania wynika również, że można w ogóle obliczać dolną granicę wybuchowości z dość dużym przybliżeniem ze wzoru:

$$V_{\text{dolna}}^{20^\circ} = \frac{100}{\frac{Q_1}{2\bar{C}_p \cdot t_s} - \alpha} \quad (3)$$

w którym $\bar{C}_p$ — średnie ciepło molowe gazów spalinowych w cal/mol

α — wzrost ilości moli gazów spalinowych przypadający na 1 mol składnika palnego,

Q_1 — molowe ciepło spalania w cal/mol (dolna wartość)

Przybliżoną wartość $\bar{C}_p$ oblicza się z dolnej granicy wybuchowości, znalezionej w oparciu o wzór następny (4).

d) Dla przypadków, w których $\alpha = 0$, lub gdy α wywiera mały wpływ na wynik obliczeń (duże ciepło spalania), a temperatury zapłnienia zawarte są w granicach 500–700°, wzór (3) uprości się do postaci:

$$V_{\text{dolna}}^{20^\circ} = \frac{K \cdot t_s}{Q} \quad (4)$$

w którym Q — molowe ciepło spalania w kcal (dolna wartość)

t_s — temperatura zapłnienia oznaczana metodą oddzielnego ogrzewania palnych składników i powietrza,

K — stała ($K = 1,6$)

e) Dla temperatur zapłnienia 550 — 650° wzór (4) można dalej uprościć i przedstawić w postaci:⁴⁾

$$V_{\text{dolna}} = \frac{K_1}{Q_1} \quad (5)$$

w którym K_1 — wartość stała ($K_1 = 1040$)

Q_1 — molowe ciepło spalania w kcal (dolna wartość)

f) Znany wzór Le Chateliéra dla dolnej granicy wybuchowości mieszaniny kilku składników palnych z powietrzem może dawać wartości bliskie do otrzymywanych doświadczalnie tylko w przypadku, gdy poszczególne palne składniki mają przybliżone temperatury zapłnienia. Dla substancji palnych o znacznie różniących się temperaturach zapłnienia lepsze wyniki można otrzymać ze wzoru (3) lub (4), podstawiając średnie wartości dla Q , $\bar{C}_p$ i α , a dla t_s mieszaniny wartość z bezpośredniego pomiaru. W przypadku zastosowania średniej wartości t_s otrzymuje się również wyniki lepsze niż ze wzoru Le Chateliéra.

g) Niebezpieczeństwo wybuchu par nasyconych nad cieczami palnymi można przewidywać w dość szerokich granicach

^{*)} Autor zwraca uwagę, że w omawianym uprzednio drukowanym artykule we wzorze (6) popełniono błąd:

Winno być:

$$\alpha = \frac{100 - V_{\text{dolna}}}{\left(c + \frac{h}{4} - \frac{O}{2}\right) \cdot V_{\text{dolna}}}$$

wzór (11) po uproszczeniu przybierze postać:

$$A_{\text{maks}} = \frac{100 \cdot V_{\text{dolna}}}{100 - 4,76 \left(c + \frac{h}{4} - \frac{O}{2}\right) \cdot V_{\text{dolna}}}$$

zmiany ciśnienia i temperatury. Pary nasycone cieczy palnych o stężeniu niższym od dolnej granicy wybuchowości stają się często wybuchowe po obniżeniu ciśnienia ($t = \text{const}$).

Pary nasycone cieczy palnych o stężeniu wyższym od górnej granicy wybuchowości stają się wybuchowe po podniesieniu ciśnienia przez dodatek powietrza. Wynika to stąd, że zawartość pary składnika palnego w jednostce objętości praktycznie nie zmienia się wraz ze zmianą ciśnienia, gdy jest ona w równowadze z palną cieczą, podczas gdy ilość powietrza w jednostce objętości przestrzeni nad palną cieczą zmienia się wraz ze zmianą ciśnienia.

Otrzymano 4.IV.55

Краткое изложение

Работа является вступлением, в котором обоснована применяемая автором номенклатура важнейших понятий, касающихся взрывчатости горючих паров и газов в смеси с воздухом. Изложены также приблизительные правила и указания, при помощи которых можно ориентироваться, в случае отсутствия экспериментальных данных, в степе-

ни опасности взрывов. Обоснование этих правил будет изложено в следующих работах.

Summary

The paper gives an introduction to the further investigation by explaining the nomenclature, and the more significant conceptions connected with the explosibility of inflammable vapours and gases in mixture with air. Empirical formulae which enable to determine the degree of explosion danger, when experimental data are lacking, have been given. The explanation of the formulae will be discussed in the following papers.

Literatura

1. Smoleński D., *Teoria materiałów wybuchowych*, Warszawa 1954
2. Struszyński M., *Analiza ilościowa i techniczna*, Warszawa 1950
3. Pilc A., *Przem. Chem.*, **11**(34), 20 (1955)
4. Burgess M., Wheeler R. W., *J. Chem. Soc.*, **99**, 2013 (1911)

Niebezpieczeństwo wybuchów mieszanin palnych par i gazów z powietrzem

III. Temperatura zapłonu a teoretyczna minimalna temperatura spalania

A. Pilc

Instytut Chemii Ogólnej

614.838

Omówiono wpływ różnych czynników na wyniki oznaczania temperatur zapłonu oraz stwierdzono, że pomiędzy teoretyczną temperaturą spalania mieszaniny odpowiadającej składem dolnej granicy wybuchowości a temperaturą zapłonu, oznaczaną metodą oddzielnego ogrzewania składników palnych oraz powietrza, istnieje prosta zależność: $\frac{t_{\text{spalania}}}{t_{\text{zapłonu}}} \cong 2$. Wyjątek stanowi wodór. Powyższa reguła zdaniem autora może mieć duże znaczenie praktyczne i teoretyczne.

1. Oznaczanie temperatury zapłonu

Temperaturą zapłonu nazywamy najniższą temperaturę reagujących ze sobą składników gazowych, w której egzotermiczny proces ich wiązania się przechodzi samoczynnie bez dodatkowego inicjowania (iskra, płomień, rozżarzone druciki, substancje detonujące) z powolnego — równoważonego przez straty ciepła — na szybki wybuchowy.

Zjawisko zapłonu jest typowe nie tylko dla mieszanin palnych par lub gazów z powietrzem, względnie czystym tlenem, lecz również dla wielu innych silnie egzotermicznych reakcji. Do nich należą np. reakcje wodoru, metanu, acetyleny lub etylenu z chlorem oraz reakcje rozkładu silnie endotermicznych związków, jak acetylen, tlenek etylenu, ozon, azotek chloru itp.

Temu gwałtownemu wzrostowi szybkości reakcji chemicznej powiązanemu z silnym wzrostem temperatury towarzyszy płomień oraz silny wzrost objętości gazów, względnie ich ciśnienia, jeżeli reakcję przeprowadza się w naczyniu zamkniętym.

Reakcje chemiczne tego typu wyjątkowo tylko przebiegają w sposób zgodny z odpowiednimi sumarycznymi równaniami chemicznymi, wymagającymi najczęściej równoczesnych zderzeń więcej niż dwóch cząsteczek o dostatecznej zwykle bardzo dużej, energii kinetycznej (energia aktywacji).

Tworzenie się i udział w takich reakcjach pojedynczych atomów i rodników zostało udowodnione między innymi za pomocą analizy widmowej. Wiąże się one na końcowe produkty reakcji w wyniku zderzeń podwójnych i nie wymagających wysokiej energii aktywacji. Równocześnie powstają nowe rodniki, które dają początek nowym łańcuchom reakcji pośrednich o małej energii aktywacji.

Wpływa to na znaczne przyspieszenie reakcji, a w konsekwencji na obniżenie temperatury zapłonu.

Życie poszczególnych atomów i rodników jest znacznie dłuższe pod niskimi ciśnieniami, gdyż w tych warunkach możliwość zderzeń potrójnych z postronnymi atomami i cząsteczkami jest mała. W takich zderzeniach rodniki wiążą się na obojętne cząsteczki, a łańcuchy ulegają przerwaniu. Postronne cząsteczki umożliwiają wiązanie się dwóch rodników lub cząsteczek o bardzo wysokich ciepłach reakcji, odbierając część tego ciepła.

Pod niskimi ciśnieniami wpływ reakcji łańcuchowych na przebieg procesów spalania zaznacza się bardzo wyraźnie. W miarę wzrostu ciśnienia wpływ ten silnie maleje i proces spalania staje się podobny do przebiegu wybuchu cieplnego.

Przykłady reakcji łańcuchowych: 1, 2)

1. Równanie sumaryczne: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2 \cdot 57,5 \text{ kcal}$
a) uproszczony schemat tworzenia łańcuchów:

$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H} - 101 \text{ kcal}; \quad \text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O} - 14 \text{ kcal}$
($E_{\text{akt}} \sim 14 - 20 \text{ kcal}$)

$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H} + 12 \text{ kcal} \quad (E_{\text{akt}} \sim 7 \text{ kcal}) \text{ itd.}$

$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H} + 0,5 \text{ kcal} \quad (E_{\text{akt}} \sim 7 \pm 2 \text{ kcal}) \text{ itd}$

b) schemat przerywania łańcuchów:

$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M} + 115 \text{ kcal}$

M — postronna cząsteczka

2. Równanie sumaryczne: $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2 \cdot 67,6 \text{ kcal}$
Czysty tlenek węgla w mieszaninie z tlenem lub powietrzem jest bardzo trudno zapalny. Prawdopodobnie reakcja przebiega wg schematu, który wymaga pośrednictwa ozonu tworzącego się w zderzeniach potrójnych:

a) $\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O} - 117,5 \text{ kcal}; \quad \text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M};$
 $\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{O} \text{ itd.}$

Mały dodatek pary wodnej lub wodoru znacznie przyspiesza reakcję i obniża temperaturę zapłonu.

b) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH};$

$\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}; \quad \text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}; \text{ itd.}$

$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}; \quad \text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H};$

3. Równanie sumaryczne: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl} + 44 \text{ kcal.}$

a) $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H};$

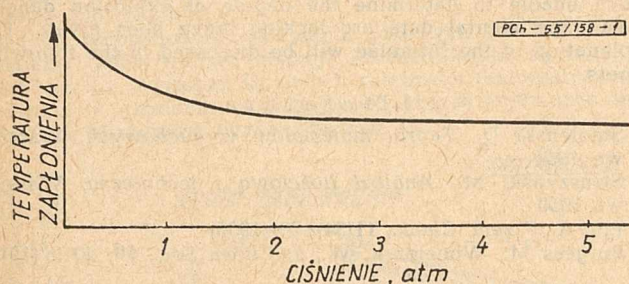
$\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl};$

$\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H} \text{ itd.}$

4. Spalanie się większych cząsteczek przebiega w sposób bardziej skomplikowany. Np. węglowodory odszczepiają wodór, rozpadają się na mniejsze cząsteczki i rodniki, wiążą tlen tworząc pośrednio aldehydy itd.

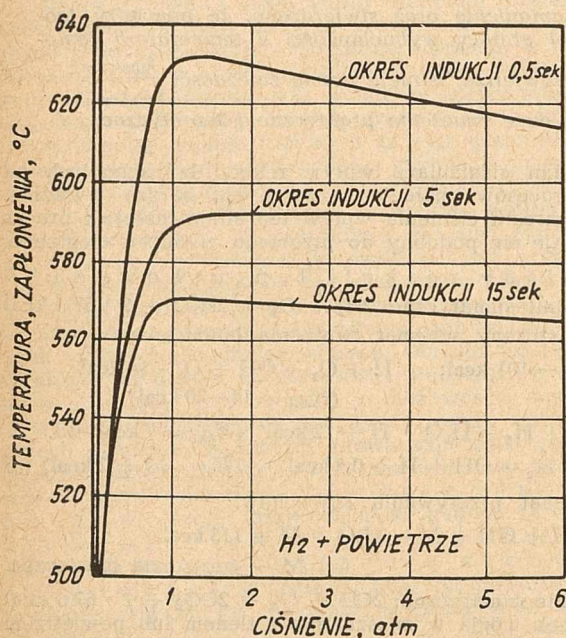
Obszerniejsze wyjaśnienia, dotyczące teorii reakcji łańcuchowych podaje D. Smoleński⁹⁾, W. Jost²⁾, N. S. Akułow¹⁰⁾ z powołaniem się na źródła oryginalnych prac.

Wszystkie czynniki, które przyspieszają procesy spalania, obniżają temperaturę zapłoniczenia. Wykres na rys. 1 przedstawia charakterystyczne zmiany temperatury zapłoniczenia w zależności od ciśnienia dla wybuchu cieplnego bez udziału reakcji łańcuchowych.



Rys. 1 — Zależność temperatury zapłoniczenia od ciśnienia dla wybuchu typu cieplnego²⁾

Wzrost ciśnienia zwiększa ilość zderzeń skutecznych, zwiększa straty ciepła przez przewodnictwo i zmniejsza przez promieniowanie; sumarycznie nieznacznie przyspiesza spalanie. Wykres na rys. 2 charakteryzuje zależność temperatury zapłoniczenia od ciśnienia dla wybuchu przebiegającego w wyniku reakcji łańcuchowych. Mniejszy wykres przedstawia minimum temperatury zapłoniczenia dla powiększonej skali ciśnienia.



Rys. 2 — Zależność temperatury zapłoniczenia od ciśnienia dla wybuchu jako wyniku reakcji łańcuchowych³⁾

Pod niskimi ciśnieniami obserwuje się początkowo silny spadek temperatury zapłoniczenia wraz ze wzrostem ciśnienia. Dalej następuje wzrost temperatury zapłoniczenia na skutek krótszego życia cząstek aktywnych (rodników) i wreszcie przebieg zbliżony do wybuchu cieplnego.

Duży wpływ na temperaturę zapłoniczenia ma okres indukcji rodników (czas utrzymywania mieszaniny gazowej w danej temperaturze). Im dłuższy jest ten okres, tym niższa temperatura zapłoniczenia. Jak widać z wykresu na rys. 3 wpływ przedłużania okresu indukcji jest bardzo silny tylko przy krótkich czasach indukcji.

Temperatura zapłoniczenia zależy również od wymiarów aparatu i rodzaju materiału, z którego jest on zbudowany. Katalityczny wpływ materiału ścianki może być dodatni lub ujemny. W małych naczyniach otrzymuje się na ogół nieco niższe wyniki. Kwarc i szkło bogate w krzemionkę silnie obniżają temperaturę zapłoniczenia niż stal; srebro wpływa hamująco na procesy spalania, podnosząc temperaturę zapłoniczenia.

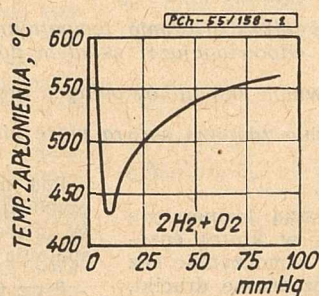
Tablica 1. Wpływ czasu indukcji na temperaturę zapłoniczenia¹⁾

Gaz lub para	Czas indukcji w sek.	Spalanie w powietrzu	Uwagi
		temp. zapłoniczenia °C	
Wodór	0,5	630	wg Dixona i Cowarda Metody niezależnego ogrzewania palnych składników i powietrza
	15	572	
Tlenek węgla	0,5	725	
	10	685	
Metan	0,6	740	
	10	657	
Dwusiarczek węgla	0,5	156	
	10	120	

Wpływ stężenia składników palnych na temperaturę zapłoniczenia ilustruje wykres na rys. 4.

Dodatek substancji takich jak NO₂, niekiedy para wodna lub wodór, obniża temperaturę zapłoniczenia, dodatek zaś związków takich, jak czterochlorek krzemu, czterochlorek węgla, czterotylek ołowiu, karbonylki żelaza itp., podwyższa tę temperaturę. Pierwsze z tych związków katalizują powstawanie rodników, ostatnie zaś wpływają na zanik rodników i przerywanie łańcuchów.

Najniższe temperatury zapłoniczenia otrzymuje się za pomocą



metod polegających na wprowadzaniu mieszaniny gazowej lub kropelki palnej cieczy do ogrzanego naczynia. Nowy znormalizowany aparat dla ostatniej metody i wyniki badań wykazujące zależność temperatury zapłoniczenia od różnych czynników, podają Zabetakis, Furno i Jones.³⁾ Zbliżone wyniki dają metody, w których mieszaninę gazową przeprowadza się przez ogrzane rury.

Druga grupa metod, polegająca na oddzielnym ogrzewaniu palnych składników oraz powietrza i na następnym zmieszaniu obu strumieni gazowych, daje wyniki wyraźnie wyższe.

Trzecia grupa metod, która polega na adiabatycznym sprężaniu mieszaniny gazowej i rejestracji ciśnienia, daje również wysokie wartości temperatury zapłoniczenia. Oblicza się ją z ciśnienia odpowiadającego zapłoniczeniu (gwałtowny wzrost ciśnienia). Wadą tej metody jest to, że temperatura zapłoniczenia nie jest mierzona, lecz obliczana, co w wielu przypadkach może być przeprowadzone z małą dokładnością.

Inne metody mają mniejsze znaczenie.

Pierwsza grupa metod ma duże znaczenie praktyczne, gdyż wykazuje, jakie najniższe temperatury mogą zainicjować wybuch mieszaniny palnych par lub gazów z powietrzem, gdy zostaną stworzone w przemyśle lub w laboratorium odpowiednie warunki (długi czas indukcji, katalityczne oddziaływanie ogrzanych ciał, odpowiednie stężenia składników reakcji itp.).

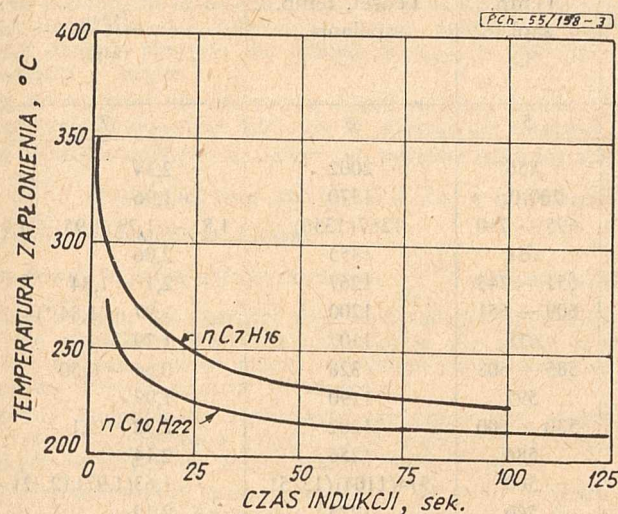
Te najniższe wartości temperatur zapłoniczenia są zwykle podawane w literaturze technicznej.

Trzecia grupa metod ma znaczenie dla badania własności paliw stosowanych do napędu silników spalinowych.

Dla studiowania zjawisk zachodzących w fali wybuchowej i poszukiwaniu powiązań między temperaturą spalania, temperaturą zapłoniczenia i dolną granicą wybuchowości największe znaczenie ma, zdaniem autora, druga grupa metod, bo w warunkach pomiaru temperatury zapłoniczenia (krótki czas indukcji, mały wpływ katalityczny oddziaływania ścianek naczynia, a wyraźny ewentualnych dodatków do składników reakcji substancji gazowych lub zawieszin katalizujących proces spalania) są zbliżone do warunków istniejących w warstwie przedpłomieniowej fali wybuchowej.

Z tego przeglądu łatwo wysnuć wniosek, że temperatura zapłoniczenia nie jest jakąś ściśle określoną własnością fizyczną składników palnych. Przy posługiwaniu się nią, jako określonym parametrem wybuchowości, należy brać pod uwagę warunki, w jakich została oznaczona. Wyniki badań różnych autorów nawet w przypadku zastosowania tej samej metody nie są równoznaczne. Mogą na to wpływać między innymi nie

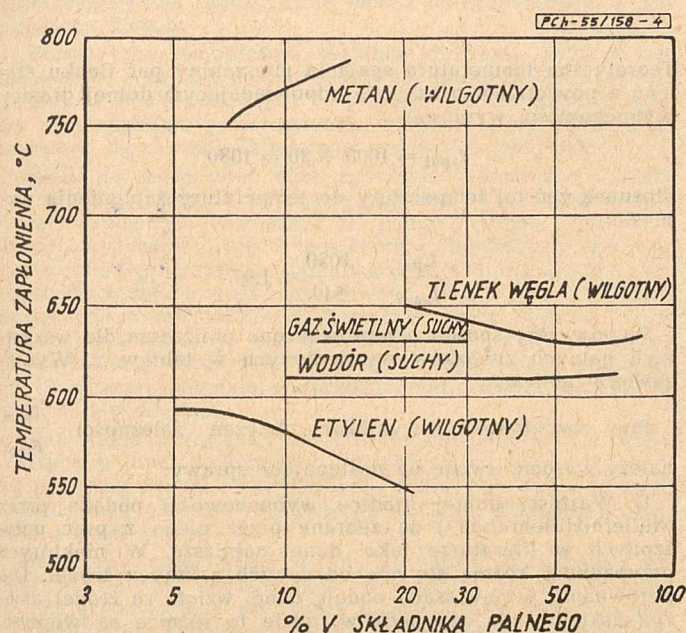
jednakowe czystości użytych palnych składników itp. Zdawać sobie z tego sprawy ma istotne znaczenie dla oceny wyników wielkości odchyleń od omawianej poniżej reguły.



Rys. 3 — Wpływ czasu indukcji na temperaturę zapłoniczenia³⁾

2. Zależność pomiędzy temperaturą zapłoniczenia, a teoretyczną temperaturą spalania

Przeprowadzone przez autora studia nad zależnością dolnej granicy wybuchowości od molowego ciepła spalania zwróciły jego uwagę na wyraźnie niższe wartości oznaczonej doświadczalnie dolnej granicy wybuchowości od obliczanej dla związków chemicznych posiadających niskie temperatury zapłoniczenia.



Rys. 4 — Temperatura zapłoniczenia w zależności od stężenia palnego składnika¹⁾

Dla wyjaśnienia tego okazało się konieczne zbadanie zależności pomiędzy temperaturą spalania mieszaniny, odpowiadającej dolnej granicy wybuchowości, a temperaturą zapłoniczenia.

Ze względu na niemożliwość określenia rachunkowo rzeczywistych temperatur spalania, zależnych od bardzo wielu czynników, postanowiono ograniczyć się do obliczeń teoretycznej minimalnej temperatury spalania, bez uwzględnienia strat ciepła i dysocjacji cząsteczek gazów spalinowych w wysokich temperaturach oraz tej możliwości, że reakcja nie dobiega do końca.

Do porównania brano temperatury zapłoniczenia określane metodami oddzielnego ogrzewania składników palnych i powietrza, bo jak już wspomniano wyżej, tylko te wartości są

znajdywane w warunkach zbliżonych do warunków istniejących w warstwie przedpłomieniowej fali wybuchowej.

Uwzględniono wszystkie wartości temperatur zapłoniczenia zebrane dla tej metody przez Müllera-Hillebranda z prac różnych badaczy, jak również podane w tym samym źródle¹⁾ wartości dla molowego ciepła spalania i dolnej granicy wybuchowości.

Tablica 2. Temperatury zapłoniczenia¹⁾ oznaczone metodami oddzielnego ogrzewania składników palnych i powietrza

Lp.	Gaz wzgl. para	Określona przez	Mieszanina z	
			powietrzem °C	tlenem °C
1	2	3	4	5
1	Dwucyjan	5	856	811
2	Amoniak	5	—	700
3	Benzen	5	710	685
		7	695	—
4	Toluen	7	658	—
5	Metan	5	651	556
		6	745	665
6	Tlenek węgla	5	651	650
		6	609	588
7	Propylen	5	618	586
8	Wodór	5	585	585
		6	608	—
9	Butan	7	597	—
10	Pentan	5	600	355
		7	530	—
11	Propan	5	—	490
		7	586	—
12	Eter etylowy	5	560	235
13	Heksan	7	560	—
14	Tlenek etylenu	5	549	219
15	Cykloheksan	7	547	—
16	Etylen	5	543	510
		6	540	485
17	Heptan	7	539	—
18	Etan	5	520	520
19	Acetylen	5	429	428
20	Siarkowodór	5	364	227
21	Dwusiarczek węgla	5	156	132

Przy obliczaniu teoretycznej temperatury spalania posługiwano się metodą podaną przez J. Zawadzkiego⁴⁾ z uwzględnieniem podanej również przez tego autora tablicy entalpii molowych dla składników gazów spalinowych.

Jeżeli skład cząsteczki palnego składnika wynosi $C_cH_hO_oN_n$, jego ciepło spalania (wartość dolna) — Q cal/mol, a dolna granica wybuchowości $V_d\%$, wówczas na 100 moli mieszaniny gazowej o składzie odpowiadającym dolnej granicy wybuchowości będzie:

a) w mieszaninie gazowej przed wybuchem:

składników palnych — V_d moli
 powietrza — $100 - V_d$ moli
 tlenu — $(100 - V_d) \cdot 0,21$ moli
 azotu niezwiązanego — $(100 - V_d) \cdot 0,79$ moli
 azotu związanego — $V_d \cdot \frac{n}{2}$ moli

b) w gazach spalinowych:

dwutlenku węgla — $c \cdot V_d$ moli
 $\frac{h}{2} \cdot V_d$ moli
 pary wodnej — $\frac{h}{2} \cdot V_d$ moli
 tlenu — $(100 - V_d) \cdot 0,21 - V_d (c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2})$ moli

azotu — $(100 - V_d) \cdot 0,79 + \frac{n}{2} \cdot V_d$ moli

c) Wydzielonego ciepła: $V_d \cdot Q$ cal.

Tablica 3. Teoretyczna temperatura spalania mieszanin odpowiadających dolnej granicy wybuchowości a temperatura zapłonicia

Lp.	Składnik palny	Dolna granica wybuchowości % obj.	Molowe ciepło spalania (dolna wartość) w kcal	Temp. zapł. °C	Teoret. temp. spalania °C	$\frac{t_{\text{spal.}}}{t_{\text{zapł.}}}$
1	2	3	4	5	6	7
1	Dwucyjan	6,6	263	856	2002	2,34
2	Amoniak	15,5	75	700(0 ₂)	1370	1,96
3	Benzen	1,4 (1,5)	751	695 — 710	1267 (1356)	1,83 — 1,79 (1,95 — 1,91)
4	Toluen	1,27	892	658	1355	2,06
5	Metan	5,3	191	651 — 745	1267	2,1 — 1,84
6	Tlenek węgla (+ 1,5% H ₂)	12,5	74,5	609 — 651	1200	1,97 — 1,84 *)
7	Propylen	2,0	463	618	1107	1,79
8	Wodór	4,0	57,6	585 — 608	328	0,56 — 0,50
9	Butan	1,55	634	597	1190	1,99
10	Pentan	1,35	782	530 — 600	1262	2,38 — 2,1
11	Propan	2,15	488	586	1256	2,14
12	Eter etylowy	1,2(1,5) (1,85)	607	560	914(1104) (1315)	1,63(1,97) (2,32)
13	Heksan	1,1	928	560	1225	2,19
14	Tlenek etylenu	3,0	291	549	1080	1,97
15	Cykloheksan	1,33	874	547	1369	2,5
16	Etylen	2,75	318	540 — 543	1100	2,0
17	Heptan	0,95	1075	539	1223	2,27
18	Etan	3,2	340	520	1308	2,5
19	Acetylen	2,3	302	429	909	2,12
20	Siarkowodór	4,3	125	364	725	1,99
21	Dwusiarczek węgla	0,8(1,0)	259	156	292	1,87(2,33)

*) dla mieszaniny 12,5% CO + 1,5% H₂

Znając entalpię poszczególnych składników gazowych w różnych temperaturach i skład gazów spalinowych określa się ich entalpię dla kilku temperatur, różniących się np. o 100° i obserwuje, pomiędzy którymi z otrzymanych wartości znajduje się ciepło spalania ($V_d \cdot Q$ cal).

Dokładną teoretyczną temperaturę spalania znajduje się przez interpolację otrzymanych wartości.

Przykład: Tlenek etylenu, C₂H₄O ($c = 2$; $h = 4$; $o = 1$; $n = 0$)

$V_d = 3,0\%$ obj.

$Q = 291$ kcal/mol.

Skład gazów spalinowych ze 100 moli mieszaniny gazowej, odpowiadającej składem dolnej granicy wybuchowości będzie:

$$\text{CO}_2 - 2 \cdot 3 = 6 \text{ moli}$$

$$\text{H}_2\text{O} - \frac{4}{2} \cdot 3 = 6 \text{ moli}$$

$$\text{O}_2 - (100 - 3) \cdot 0,21 - 3 \cdot \left(2 + \frac{4}{4} - \frac{1}{2}\right) = 12,88 \text{ moli}$$

$$\text{N}_2 - (100 - 3) \cdot 0,79 = 76,62 \text{ mole.}$$

Ciepło spalania V_d moli tlenku etylenu — $3 \cdot 291 = 873$ kcal = $= 873\,000$ cal. Entalpia gazów spalinowych:

w 1000°	w 1100°
$\text{CO}_2 - 6 \cdot 11870 = 71220$ cal	$6 \cdot 13250 = 79500$ cal
$\text{H}_2\text{O} - 6 \cdot 9160 = 54960$ „	$6 \cdot 10250 = 61500$ „
$\text{O}_2 - 12,88 \cdot 7920 = 102009$ „	$12,88 \cdot 8780 = 113086$ „
$\text{N}_2 - 76,62 \cdot 7492 = 574037$ „	$76,62 \cdot 8312 = 636865$ „
Razem 802226 cal	890951 cal

Dla $\Delta Q = 890951 - 802226 =$

$= 88725$ cal $\Delta t = 100^\circ$,

to dla $\Delta Q_1 = 873000 - 802226 =$

$= 70774$ cal $\Delta t_x = \frac{70774 \cdot 100}{88725} = 80^\circ$.

Teoretyczna temperatura spalania mieszaniny par tlenku etylenu z powietrzem o składzie odpowiadającym dolnej granicy wybuchowości wyniesie

$$t_{\text{spal}} = 1000 + 80 = 1080^\circ$$

Stosunek zaś tej temperatury do temperatury zapłonicia wyniesie:

$$\frac{t_{\text{spal.}}}{t_{\text{zapł.}}} = \frac{1080}{549} = 1,97$$

W powyższy sposób przeprowadzono obliczenia dla wszystkich palnych związków wymienionych w tablicy 2. Wyniki zawiera tablica 3.

Przy rozpatrywaniu wyników obliczeń zależności $\frac{t_{\text{spal.}}}{t_{\text{zapł.}}}$

należy zwrócić uwagę na następujące sprawy:

1) Wartości dolnej granicy wybuchowości podane przez Müllera-Hillebranda¹⁾ są zebrane przez niego z prac ogłoszonych w literaturze jako dane najniższe. W niektórych przypadkach różnią się one od danych z innych źródeł. Dla porównania w nawiasach podaję dane, wzięte ze źródeł amerykańskich⁸⁾ dla przypadków, gdzie te różnice są większe, (np. dla eteru etylowego najniższa wartość $V_d = 1,5\%$, najwyższa $3,0\%$, przyjęto wartość $1,85\%$).

2) Jest prawdopodobne, że wartości V_d dla związków mniej rozpowszechnionych, które były określane tylko przez nielicznych badaczy (np. dwucyjan), są zbyt wysokie.

3) Minimalna teoretyczna temperatura spalania wodoru ($V_d = 4\%$) jest znacznie niższa od jego temperatury zapłonicia, pomimo, że rzeczywista temperatura płomienia takiej mieszaniny jest znacznie od niej wyższa. Jest to spowodowane szybką dyfuzją wodoru z części nieobjętej wybuchem do płomienia. W stężeniach zbliżonych do dolnej granicy wybuchowości tylko część mieszaniny gazowej jest objęta płomieniem wybuchu. Pomimo znacznego nadmiaru powietrza spalaniu ulega tylko część wodoru. Praktycznie całkowite spalanie wodoru następuje dopiero powyżej 8% H₂ w mieszaninie z powietrzem. Sprawa wpływu szybkości dyfuzji na wartość dolnej granicy wybuchowości będzie omówiona w następnym

artykule. Tutaj należy podkreślić, że wpływ ten dla innych palnych par i gazów jest stosunkowo mały.

4) Temperatury zapłoniczenia oznaczane przez różnych badaczy podobnymi metodami różnią się w niektórych przypadkach dość wyraźnie (tablica 2, metan, pentan). Z powodu braku danych przyjęto dla amoniaku $t_{\text{zapł.}} = 700^\circ$ jak dla mieszanin z tlenem.

5) W wartości dla molowego ciepła spalania tlenku węgla uwzględniono obecność 0,5% H_2 w mieszaninie gazowej.

6) Większe odchylenia wzwyż od wartości średniej stosunku $\frac{t_{\text{spal.}}}{t_{\text{zapł.}}}$ mogą mieć swą przyczynę m. in. w niecałkowitym spalaniu się składnika palnego.

7) Pewne wahania wartości stosunku $\frac{t_{\text{spal.}}}{t_{\text{zapł.}}}$ mają swe uzasadnienie w tym, że wartości dla temperatury zapłoniczenia są zwykle określane przez innych autorów niż dolne granice wybuchowości, a więc mogą tu występować pewne różnice czystości użytych palnych składników.

8) Dla temperatury zapłoniczenia przyjmuje się najniższe wartości, otrzymywane zwykle przy stężeniach składników palnych wyższych od dolnej granicy wybuchowości.

9) Dla temperatur spalania wyższych od 1500° powinno się uwzględnić stopień dysocjacji gazów spalinowych. Po takiej poprawce np. temperatura spalania dla dwucyanu obniży się nieco.

Pomimo tak licznych przyczyn, mogących wpłynąć na obliczoną wartość stosunku $\frac{t_{\text{spal.}}}{t_{\text{zapł.}}}$, odchylenia od średniej wartości (ca 2) są na ogół niewielkie, nawet dla bardzo dużych różnic temperatur zapłoniczenia ($150 - 850^\circ$) i dolnych granic wybuchowości (0,8—15,5%).

Fakt ten upoważnia do stwierdzenia, że została znaleziona nowa empiryczna reguła, którą można by sformułować w następujący sposób:

„Teoretyczna temperatura spalania mieszanin palnych par lub gazów z powietrzem, o składzie odpowiadającym dolnej granicy wybuchowości, jest w przybliżeniu dwukrotnie wyższa od temperatury zapłoniczenia, oznaczonej metodami niezależnego ogrzewania składników palnych i powietrza”.

Reguła ta może mieć duże znaczenie teoretyczne i praktyczne. Wyjątkiem od tej reguły jest wodor z uzasadnionych wyżej względów. Powiązanie za pomocą prostej zależności temperatury zapłoniczenia i teoretycznej temperatury spalania jest również powiązaniem tych wartości z dolną granicą wybuchowości, którą można by określić jako stężenie składnika palnego w mieszaninie z powietrzem, przy którym w czasie spalania uzyskuje się teoretyczną temperaturę spalania w przybliżeniu dwukrotnie wyższą od temperatury zapłoniczenia oznaczonej metodami niezależnego ogrzewania składników palnych i powietrza.

Jeżeli takie określenie jest dostatecznie słuszne dla wielu czystych palnych składników, różniących się znacznie własnościami fizycznymi i chemicznymi, winno ono być z tą samą dokładnością słuszne dla mieszanin kilku składników palnych z powietrzem.

Ma to swe uzasadnienie w tym, że wartość temperatury zapłoniczenia zawiera bardzo wiele parametrów procesu spalania decydujących o jego szybkości. Oczywiście w tym przypadku temperatura zapłoniczenia winna być oznaczona oddzielnie — dla mieszaniny. Dotyczy to w szczególności przypadku, gdy różnice temperatur zapłoniczenia czystych palnych składników, zawartych w mieszaninie, są duże.

Dalszy wniosek, wypływający z podanej wyżej zależności, to możliwość obliczania przybliżonej wartości dolnej granicy wybuchowości poszczególnych składników palnych i ich mieszanin z powietrzem, gdy znane są: skład mieszaniny, molowe ciepła spalania palnych składników i ich temperatury zapłoniczenia, względnie temperatury zapłoniczenia ich mieszanin.

Powinna również istnieć możliwość obliczania zmian wartości dolnej granicy wybuchowości w zależności od wstępnego ogrzania mieszaniny gazowej.

I wreszcie reguła ta daje możliwość sprawdzenia danych z literatury dla dolnej granicy wybuchowości.

W następnym artykule o obliczaniu dolnej granicy wybuchowości zostanie dowiedzione, że wnioski te potwierdzają się w znacznym stopniu.

Wnioski końcowe

1. Stwierdzono, że istnieje prosta, przybliżona zależność pomiędzy temperaturą zapłoniczenia oznaczaną metodami niezależnego ogrzewania składników palnych i powietrza, a teoretyczną minimalną temperaturą spalania, dla mieszanin gazowych pod ciśnieniem atmosferycznym. Zależność tę można przedstawić przez proste równanie:

$$\frac{t_{\text{spalania}}}{t_{\text{zapłoniczenia}}} \cong 2$$

Reguła ta nie stosuje się do wodoru, wyróżniającego się dużym współczynnikiem dyfuzji.

2. Jest prawdopodobne, że przy dalszych studiach zagadnień związanych z wybuchowym spalaniem gazowych składników palnych w mieszaninie z powietrzem odchylenia od tej reguły będą wskazywały na uboczne zjawiska towarzyszące tym procesom, jak np. niecałkowitego wiązania się palnych składników na końcowe produkty utleniania $\left(\frac{t_{\text{spal.}}}{t_{\text{zapłon.}}} - \right.$

wyrażnie większy od wartości średniej); obecności ubocznych substancji katalizujących proces spalania przy oznaczaniu dolnej granicy wybuchowości, a nieobecnych przy oznaczaniu temperatury zapłoniczenia lub odwrotnie; dodatkowego wpływu współczynnika dyfuzji lub promieniowania chemicznego itp.

3. Z reguły tej wynika szereg dalszych wniosków dotyczących powiązania temperatury zapłoniczenia, teoretycznej temperatury spalania i dolnej granicy wybuchowości, które będą wykorzystane w następnym referacie.

Otrzymano 4.IV.55

Краткое изложение

Рассмотрено влияние разных факторов на результаты определения температуры воспламенения и установлена прямая зависимость между теоретической температурой сгорания смеси, соответствующей своим составом нижнему пределу взрывчатости, и температурой воспламенения, определенной методом отдельного нагревания горючих

компонентов и воздуха: $\frac{t_{\text{сгорания}}}{t_{\text{воспламенения}}} \cong 2$. Исключением является водород. Это правило по мнению автора может иметь большое практическое и теоретическое значение.

Summary

The influence of various factors on the results of determining temperature of inflammability has been discussed and the direct relation between the theoretical temperature of combustion of the mixture, of composition corresponding to the lower limit of explosibility, and the temperature of inflammability (determined by the method of heating independently inflammable components and air) has been found to be: temperature of combustion $\cong 2$. Hydrogen is an exception.

temperature of inflammability
According to the author the formula can be of wide theoretical and practical use.

Literatura

1. Müller-Hillebrand D., *Grundlagen der Errichtung elektrischer Anlagen in explosionsgefährdeten Betrieben*, Berlin 1940
2. Jost W., *Explosions und Verbrennungsvorgänge in Gasen*, Berlin 1939
3. Zabetakis M. G., Furno A. L. Jones G. W., *Ind. Engng. Chem.*, **46**, 2175 (1954)
4. Zawadzki J., *Technologia chemiczna nieorganiczna*, Warszawa 1948
5. Dixon H. B., Coward H. F., *J. Chem. Soc.*, (1934), 1382
6. Bunte K., Bloch A., *Gas- u. Wasserfach*, **78**, 325, 537 (1935)
7. Brückner H., Schöneberg R., *Brennst. Chem.*, **16**, 290 (1935)
8. *National Fire Codes*. National Fire Protection Assos., **1**, Boston 1948
9. Smoleński D., *Teoria materiałów wybuchowych*, Warszawa 1954
10. Акулов Н. С., *Теория теплых процессов*, Москва 1951

Doświadczalna produkcja 1000 ton termofosfatu magnezowego topionego

K. Akerman, J. Dankiewicz, M. Dankiewicz, E. Gryglik, P. Hoffman, Z. Jędrzejewska, Z. Pletti, K. Przyłęcka, A. Turzyński, T. Westfalewicz, L. Szterk, B. Żmudziński

Instytut Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych
w Warszawie

661.632.722

Wyprodukowano 1000 ton termofosfatu magnezowego w oparciu o krajowe i importowane surowce fosforowe. Otrzymane produkty zawierały od 10,9 do 22,5% P_2O_5 w zależności od stosowanego surowca fosforowego i nie zawierały praktycznie fluoru. Stwierdzono zależność wydajności procesu stapiania od topliwości mieszanki, wielkości ziarna stosowanego koksu i granulacji wsadu mineralnego. Ustalono odporność używanej aparatury (50-dobowa produkcja) na korozyjne działanie stopionych fosforanów. Wydajność z 1 m² trzonu pieca wynosi 37 t. na dobę.

Począwszy od roku 1952 prowadzone są w IKS i NF systematyczne prace badawcze nad otrzymywaniem nawozu fosforowego typu termofosfatu topionego.

Ten kierunek badań został wytyczony z jednej strony deficytem takich surowców jak kwas siarkowy czy soda, niezbędnych do produkcji klasycznych nawozów fosforowych, a z drugiej strony efektywnością alkalicznych nawozów na glebach kwaśnych stanowiących poważny procent naszego arealu uprawnego.

Opracowanie tego zagadnienia podzielono na trzy zasadnicze etapy. Etap I — opracowanie laboratoryjne, etap II — opracowanie technologiczne i etap III — wykorzystanie fosforów krajowych.

Wyniki prac poszczególnych etapów w streszczeniu zostały opublikowane w Przemysle Chemicznym ^{5, 6}).

Szybki postęp prac badawczych, trafny dobór aparatury technicznej pozwolił już w kwietniu 1953 r. na przeprowadzenie pierwszych prób w skali półtechnicznej. Uzyskano pozytywne wyniki doświadczeń wstępnych. W celu potwierdzenia wyników postanowiono uruchomić produkcję doświadczalną, która miała jednocześnie dostarczyć rolnictwu większe ilości nawozu do przeprowadzenia masowych prac.

Produkcję tę w ilości około 1000 ton podjęto w ramach zobowiązań mających na celu realizację uchwał III Zjazdu PZPR.

Realizując zobowiązanie oparto produkcję przede wszystkim na bazie surowców krajowych. Stosując fosforyty o zawartości zaledwie 14,5% P_2O_5 otrzymano nawóz zawierający ok. 11% P_2O_5 rozpuszczalnego w 2-procentowym kwasie cytrynowym. Badanie laboratoryjne przeprowadzone w IKS i NF z próbkami z nowoodkrytych złóż oraz zebrane doświadczenia z produkcji doświadczalnej termofosfatu magnezowego na ubogich fosforach krajowych pozwalają na stwierdzenie, że w skali technicznej można będzie otrzymać z fosforów krajowych wstępnie wzbogaconych drogą przesiewania na mokrą termofosfat magnezowy o zawartości ok. 15% P_2O_5 rozpuszczalnego w 2-procentowym kwasie cytrynowym.

Surowce

W czasie produkcji 1000 ton termofosfatu magnezowego stosowano następujące surowce:

a) fosforowe: fosforyt krajowy, granulowany apatyt Kola (koncentrat), ruda apatytowa, granulowany fosforyt „Konstantina”

b) magnezowe: dolomit — odpadkowy produkt z kopalni cynku, serpentyn — odpadkowa skała płona w kopalniach magnezytu.

Z ogólnej ilości wyprodukowanego termofosfatu 300 t wyprodukowano na fosforycie krajowym bez domieszek innych fosforów, a około 200 t z fosforu krajowego z domieszką importowanych fosforów.

Analizy surowców (zawartość procentowa P_2O_5 , MgO, strat przez prażenie) podano w tabeli I.

Piec szybowy wymaga wsadu kawałkowego, surowce więc będące do dyspozycji w formie zmielonej jak apatyt Kola (koncentrat) i fosforyt „Konstantina” granulowano zarabając je z wodą na gęstą papkę i dodając jako lepiszcza szkła wodnego.

W ten sposób sporządzoną mieszankę przepuszczano przez bęben obrotowy o ϕ 0,7 m, długości 1 m i prędkości obrotów 24 obr./min. Aby zapewnić granulom dostateczną twardość, spiekano je przez 1/2 godziny w temperaturze 300 — 400° C.

Metoda ta dała całkowicie zadowalające wyniki. Otrzymane granule o ϕ od 10 do 60 mm charakteryzowały się wysoką twardością i wytrzymałością mechaniczną. Przy sporządzaniu

mieszanki oraz przy załadunku pieca nie stwierdzono powstawania pyłu wskutek kruszenia się granul apatytu.

Fosforyt krajowy używano w postaci naturalnych granul o ϕ od 10 do 60 mm.

Serpentyn sprowadzany w postaci dużych brył z Grochowa rozdrabniano na łamaczu szczękowym na kawałki o ϕ ok. 50 mm i następnie odsiewano od drobnych części na sicie o przekroju oczka równym 15 mm.

Podobnie przygotowano rudę apatytową i dolomit.

Stosowany dolomit i serpentyn są produktami odpadkowymi i dotychczas niewykorzystanymi przemysłowo.

Dogodność użycia rudy apatytowej (nieflotowany apatyt Kola) polega na tym, że nie wymaga ona poza rozdrobnieniem

Tabela I

L. p.	Surowce	Zawartość, %		
		P_2O_5	O ₂	straty przez prażenie w 800°C
1.	fosforyt krajowy	14,5		5,1
2.	granulowany apatyt Kola (koncentrat)	35,7		1,5
3.	ruda apatytowa	24,2		0,5
4.	granulowany fosforyt „Konstantina”	27,4		8,2
5.	dolomit		19,9	43,7
6.	serpentyn		34,0	11,5

na łamaczu szczękowym dodatkowej obróbki (granulacji) i możliwości jej importu są daleko większe aniżeli apatytu Kola (koncentrat).

Jako paliwa używano koksu o wymiarach 80 mm.

Opis pracy

Produkcję doświadczalną przeprowadzono na specjalnej aparaturze odpornej na działanie stopionych fosforanów.

Celem doświadczeń było:

1. Zbadanie szeregu mieszanek ważnych pod względem przemysłowym
2. Wypróbowanie odporności aparatury przez 50-dobowy okres produkcji
3. Określenie odpowiednich rozmiarów granulacji koksu i wsadu mineralnego

Próby wykonano w następujących układach:

1. fosforyty krajowe, apatyt Kola (koncentrat) serpentyn
2. fosforyty krajowe, ruda apatytowa, dolomit
3. fosforyty krajowe, dolomit
4. ruda apatytowa, serpentyn
5. fosforyt „Konstantina”, serpentyn

Poszczególne wytopy prowadzono w ciągu okresów około 200-godzinnych, następnie produkcję przerywano w celu przygotowania następnej partii surowców (łamania, dowóz).

Poza tym wykonano krótkotrwałe próby, w których składnikiem mieszanki był granulowany surowiec fosforowy (apatyt Kola, fosforyt „Konstantina”) przygotowany do doświadczeń w mniejszych ilościach. W czasie procesu stapiania

Tabela II

Numer doświadczenia	Skład mieszanki w cz. wag.						Temperatura wypływającego stopu w °C	P ₂ O ₅ ogólne %	Produkt		
	fosforyt krajowy	fosforyt „Konstantina”	granulowany apatyt Kola (koncentrat)	ruda apatytowa	dolomit.	serpentyt			P ₂ O ₅ rozpuszczalne %	stopień rozkładu %	pozostały fluor w produkcie %
1	100		30			45	1366	13,5	12,2	90,7	0,11
2	100		35			45	1351	14,2	13,8	97,2	0,14
3	100			45	50		1375	12,5	11,1	89,0	0,23
4	100			45	70		1334	13,4	12,0	92,5	0,17
5	100				60		1355	10,9	10,7	97,9	0,16
6				100		60	1343	15,1	13,7	90,7	0,17
7				100		70	1348	14,4	13,4	92,8	0,17
8		100				70	1341	17,1	16,6	97,0	0,16
9			100			60	1347	22,5	21,1	93,5	0,18

Tabela III

Numer doświadczenia	Zawartość, %		
	CO ₂	O ₂	CO
2	16	1,5	2
3	18	2	3,5
4	18	2	2
5	20	1	0,3
6	16	3	0,5
7	17	2	0,5
8	17	2	1,5
9	18	2	1
10	18	2	5,0

przeprowadzano w odstępach 30-minutowych kontrolę następujących parametrów:

1. temperatury wypływającego stopu
2. oporu pieca (w mm H₂O)
3. dmuchu (w m³/godzinę)
4. temperatury pieca

Gazy odlotowe analizowano na zawartość CO, CO₂ i O₂, a w produkcie oznaczano P₂O₅ rozpuszczalne w 2-procentowym kwasie cytrynowym, P₂O₅ ogólne i fluor.

Wyprodukowano łącznie 1000 ton termofosfatu magnezowego przez okres 48 dobowy (nie licząc postojów pieca), które po zmieleniu w młynie kulowym oddano rolnictwu do siewów jesiennych 1954 r.

Wyniki

Wykonano próby stosując wsad o składzie wg załączonej tabeli II, w której zestawiono także średnie wyniki analiz wyprodukowanych termofosfatów przy różnych składach mieszanek oraz temperatury wypływającego stopu.

Stopień rozkładu produktów wahał się od 89 — 97,9%. Zawartość P₂O₅ ogólnego wynosiła w zależności od stosowanego surowca fosforowego od 10,9 — 22,5%. Najwyższą zawartość ogólną P₂O₅ 22,5% i 17,1% uzyskano z mieszanek o składzie: 100 cz. wag. apatytu Kola (koncentrat) i 60 cz. wag. serpentytu oraz 100 cz. wag. fosforytu „Konstantina” i 70 cz. wag. serpentytu.

Z fosforytów krajowych rozkładanych za pomocą dolomitu otrzymano termofosfat o zawartości 10,9% P₂O₅ ogólnego. Użyty w próbach fosforyt krajowy zawierał 14,5% P₂O₅, był więc najuboższy spośród stosowanych surowców fosforowych.

Uzyskane produkty ze stapiania poszczególnych mieszanek były praktycznie odfluorowane (zawierały 0,17% F).

Ilość koksu użytego jako paliwo wynosiła około 25%.

Stosunkowo wysokie zapotrzebowanie spowodowane było dużymi stratami cieplnymi. Na podstawie wyników z przeprowadzonych doświadczeń zaprojektowano wprowadzenie do stosowanej aparatury ulepszenia zapobiegającego nadmiernym stratom ciepła.

Temperatura wypływającego stopu wynosiła ok. 1350°C, temp. pieca w strefie najgorętszej 1500°C, a dmuch przeciętnie 3500 m³/godz. Opór pieca był w dużej mierze zależny od granulacji wsadu mineralnego (drobna granulacja — zwiększenie oporu) oraz wysokości warstwy materiału w piecu.

Najwyższe średnie obciążenie 37 t/m²/dobę uzyskano stosując mieszankę o optymalnej granulacji surowców.

Gazy odlotowe analizowano na zawartość CO₂, CO i O₂.

Wyniki przedstawiono w tabeli III.

Streszczenie wyników i wnioski

Wyprodukowano 1000 t termofosfatu magnezowego w oparciu o krajową bazę surowcową oraz importowane surowce fosforowe jak apatyt Kola (koncentrat), ruda apatytowa i fosforyt „Konstantina”.

Otrzymano produkty o zawartości P₂O₅ ogólnego od 10,9 — 22,5% zależnie od stosowanego surowca fosforowego.

Produkty te charakteryzowały się wysokim stopniem rozkładu oraz nie zawierały praktycznie fluoru (ok. 0,17%).

Stwierdzono w czasie 50-dobowej produkcji całkowitą odporność stosowanej aparatury na korozyjne działanie stopionych fosforanów.

Osiągnięto wysoką wydajność z m² trzonu pieca wynoszącą 37 t produktu na dobę.

Wydajność procesu stapiania zależy od topliwości mieszanek, wielkości ziarna stosowanego koksu, (wymagana co najmniej 80 mm) i granulacji wsadu mineralnego (wymagana ok. 50 mm).

Na podstawie zebranych doświadczeń zaprojektowano ulepszenie aparatury, które przyczyni się do znacznego zmniejszenia zużycia koksu. W roku 1955 zostanie uruchomiona produkcja.

Otrzymano 7.I.55

Краткое изложение

Выработано 1000 тон магниевое термофосфата из местного и импортного фосфорного сырья. Полученные продукты содержали от 10,9 до 22,5% P₂O₅ в зависимости от применяемого фосфорного сырья и практически не содержали фтора. Установлена зависимость выхода процесса от плавкости смеси, от величины зерна, применяемого кокса и грануляции минеральной шихты. Установлена устойчивость применяемой аппаратуры (50-суточная продукция) на коррозионное действие расплавленных фосфатов. Суточный выход, рассчитанный на один квадратный метр площади пода печи равняется 37 м.

Summary

On the basis of indigenous and foreign phosphorous raw materials 1000 ton of magnesium thermophosphate have been prepared. The content of P₂O₅ in products varied from 10,9 to 22,5%, depending on the raw material applied, and the product was practically fluorine-free. It has been found that the yield of the melting process depends on the fusibility of the mixture, on the size of grain of the coke applied, and on the granulation of the mineral charge. The resistance of the apparatus towards corrosion through melted phosphates (time of production 1200 hours) has been established. The yield was 37 t/24 h from 1 m² of the furnace hearth.

Literatura

1. A. W. Sokołow, *Agrochimija fosfora*, Moskwa 1950
2. J. Tokarski, *Przem. Chem.*, **7**, 57, 309 (1923)
3. Z. Zieliński, *Przegl. Chem.*, **2**, 114 (1938)
4. S. Lipczyński, *Przem. Chem.*, **21**, 193 (1937); **22**, 138 (1938)
5. K. Akerman, J. Dankiewicz, M. Dankiewicz, E. Gryglik, Z. Pletti, K. Przyłęcka, *Przem. Chem.*, **IX**(32), 495 (1953)
6. K. Akerman, J. Dankiewicz, M. Dakiewicz, E. Gryglik, Z. Pletti, K. Przyłęcka, *Przem. Chem.*, **X**(33), 460 (1954)
7. T. Lityński, H. Jurkowska, E. Gorlach, *Przem. Chem.*, **X**(33), 187 (1954)
8. A. P. Jegorow, A. I. Szeroszewskij, I. W. Szmanienkow, *Kurs technologii mineralnych wieszczeń*, Moskwa 1950
9. A. M. Dubowickij, A. U. Szereszewskij, *Tiechnologija mineralnych udobrenij*, Moskwa — Leningrad 1947
10. K. Zagwozdkin, N. Bariłko, *Z. prikl. Chim.*, **11**, 502 (1947)
11. DRP 68 1698
12. G. Trömel, *Angew. Chem.*, **55**, 345 (1942)
13. J. H. Walthall, G. L. Bridger, *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 775 (1943)
14. T. Hignett, T. Hubbuch, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 1208 (1946)
15. W. T. Whitney, C. A. Hollingsworth, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1325 (1949)

Termofosfat magnezowy jako równoczesne źródło fosforu i magnezu dla roślin

Zb. Kwapniewski

661.632.722:631.811.2:631.811.6

Zakład Bonarka pod Krakowem

Przeprowadzono porównanie nawozowego działania termofosfatu magnezowego i supertomasyny w doświadczeniach wazonowych z owsem. Dla warunków, w których wykonano doświadczenie, stwierdzono, że fosfor zawarty w termofosfacie magnezowym jest łatwiej przyswajalny przez rośliny od fosforu z supertomasyny. Termofosfat magnezowy dostarcza roślinom prócz fosforu także pewne ilości przyswajalnego magnezu. Efekt nawozowy termofosfatu magnezowego jest wynikiem równoczesnego działania fosforu i magnezu w nim zawartych.

Prawie wszystkie nawozy mineralne stosowane w rolnictwie dostarczają roślinie jednego spośród wielu pierwiastków chemicznych potrzebnych jej do życia i rozwoju. Stąd podział nawozów na grupy w zależności od dostarczonego składnika. Najbardziej pożądanym nawozem byłby taki, który z jednej strony równocześnie dostarczałby wszystkich składników chemicznych potrzebnych roślinie i to w postaci łatwo przyswajalnej, a z drugiej strony polepszał stan struktury gleby. Niestety takiego środka nawozowego jeszcze nie znamy. Częściowo spełniają to zadanie nawozy mieszane np. nitrofos lub saletrzak, jednak nie zaspakajają one jeszcze potrzeb roślin i gleby.

W praktycznym rolnictwie mają zastosowanie nawozy fosforowe, azotowe, potasowe i wapniowe. Inne składniki chemiczne potrzebne roślinom dostają się zwykle do gleby w drobnych ilościach z wyżej wymienionymi nawozami, jako ich „zanieczyszczenia”. Takich pierwiastków jest jednak niewiele. Przeważnie innych pierwiastków dostarcza roślinom sama gleba, w której zachodzą ustawiczne przemiany będące ogniwami w łańcuchu zwanym „krążeniem pierwiastków w przyrodzie”.

Do tej ostatniej grupy pierwiastków, których prawie nigdy nie wprowadzamy celowo w nawożeniu — należy magnez.

Mogłoby się wydawać, że omawianie nawożenia magnezem jest zbędne, a w każdym razie bez praktycznego znaczenia w naszych warunkach. Na co jednak wskazują pod tym względem wyniki badań?

Zawartość magnezu w glebach jest bardzo niejednakowa i na podstawie danych z literatury można stwierdzić, że wiele gleb uprawnych — pozbawiona jest tego składnika.

Truniger¹⁾ dla gleb szwajcarskich znalazł średnią zawartość 0,07% MgO. Wedle tego badacza 1/3 część gleb uprawnych tego kraju wykazuje objawy braku magnezu potrzebnego dla roślin.

Engels²⁾ analizując 179 gleb z prowincji Pfalz (Niemcy) stwierdził w 80 z nich zaledwie ślady magnezu — były to w przeważającej ilości gleby piaszczyste i kwaśne.

Praktyczne znaczenie ma nawożenie magnezowe na glebach holenderskich szczególnie przy uprawie ziemniaków.

W roślinach spełnia magnez bardzo skomplikowane i niezupełnie wyjaśnione funkcje. Jest on nieodzownym składnikiem chlorofilu, który zawiera średnio 4—5% MgO. Ale oprócz tego jest on również składnikiem plazmy.

Wielu badaczy jest zdania, że magnez w roślinie może występować jako: 1) związany organicznie w plazmie, 2) związany organicznie w chlorofilu, 3) w połączeniach mineralnych w soku komórkowym. Wg Loeva³⁾ wewnątrz organizmu roślinnego fosfor znajduje się w postaci fosforanu magnezowego. Połączenie to ulega łatwo hydrolizie a uwolniony fosfor bierze udział w syntezie białek lecytyn i fityny.

Teoria francuskiego biologa Delbeta⁴⁾ zakłada, że pierwiastek magnez działa uodporniająco a nawet terapeutycznie u ludzi w przypadku raka.

Nemec⁵⁾ stwierdził, że odporność ziemniaków na raka jest zależna od zawartości MgO — bulwy porażone mają mniej MgO od zdrowych. Michael⁶⁾ podaje, że brak magnezu w roślinie działa hamująco na syntezę chlorofilu oraz obniża zawartość karotenu, ksantofilu i białek. Boleleucky⁷⁾ zauważył zależność tworzenia się cukru w burakach cukrowych od zawartości w nich magnezu.

Szczególnie wysoką zawartością magnezu charakteryzują się nasiona bogate w tłuszcze i białko. Na fakt ten zwrócił uwagę Jessen⁸⁾ stwierdzając, że przy braku magnezu w roślinie — ulega zahamowaniu przemiana azotowa i tworzenie białek.

Produkcja średnich plonów roślin stwarza bardzo wysokie zapotrzebowanie na magnez — w przybliżeniu ilości magnezu pobierane przez plony roślin są o połowę niższe od pobieranych ilości fosforu.

Tabela 1. Zawartość magnezu w plonach roślin

Roślina	Zbiór q/ha	Zawart. magnezu w roślinach — kg/MgO
żyto	24	8
pszenica	30	32
owies	30	11
ziemniaki	240	26
buraki cukrowe	400	53
„ pastewne	800	81
tytoń	20	22
ogórki	300	7
marchew	300	18
cebula	300	7
sałata	250	4
szpinak	200	30
kalafior	300	36

Popp⁹⁾ podaje, że w 75 q suchego siana znajduje się około 22,5 kg Mg. Mimo corocznego zbioru siana na łąkach nawożonych kainitem nie występują objawy braku magnezu, gdyż drobne ale wystarczające jego ilości zawiera ten nawóz potasowy. Ale nie tylko plony roślin zmniejszają ilość magnezu w glebie. Duża ilość tego pierwiastka zostaje spłukana do morza, gdyż sole magnezu są łatwo rozpuszczalne i słabo sorbowane w glebie. Straty przez wypłukiwanie zachodzą szczególnie w mokre deszczowe lata na glebach kwaśnych.

Przy braku magnezu w roślinach występują wyraźne objawy zaburzeń w tworzeniu się chlorofilu. Na owsie objawem braku magnezu jest żółknięcie młodych liści. Tytoń z braku magnezu wykazuje zamik chlorofilu na szczycie i brzegach liści, a często jasne plamy na blaszce liściowej.

Becher Dillingen¹⁰⁾ uważa żółknięcie wierzchołków drzew sosny za jeden z objawów braku magnezu.

Szczególnie wyraźne są wg Beaumont i Snell¹¹⁾ objawy te na liściach szpinaku, które pokrywają się białymi plamami.

Instytut Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych opracował techniczną stronę produkcji nowego nawozu fosforowego tzw. termofosfatu magnezowego¹²⁾.

Jak nazwa wskazuje — termofosfat magnezowy zawiera w sobie, obok fosforu — również magnez. Od chwili otrzymania jest ten nawóz jednak traktowany jako nawóz fosforowy i w tym kierunku był już badany¹³⁾.

Laboratoryjnie wartość nawozową termofosfatu ocenia się wg ilości fosforu rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym¹⁴⁾.

Jak dotychczas, nikt nie przeprowadził badań nad wartością nawozową magnezu zawartego w tym nawozie w ilości 13,62% MgO (nawóz produkcji roku 1953).

Już przed 30 laty Mitscherlich podkreślił zależność wysokości plonów roślin od zawartości przyswajalnego magnezu w glebie. Tym bardziej teraz, gdy rolnictwo z trudem podąża za szybko rozwijającym się przemysłem, należy zbadać wszystkie możliwości uzyskania wysokich plonów płodów rolnych. W pracy niniejszej podane są wyniki badań nad wartością nawozową fosforu i magnezu zawartego w termofosfacie magnezowym.

Część doświadczalna

Doświadczenia przeprowadzono metodą wazonową w kulturach piaskowych z owsem. Z powodu braku metalowych wazonów do doświadczeń użyto słoisk szklanych o pojemn. 1 l. Środowiskiem wzrostu roślin był piasek oczyszczony przez kilkakrotne dekantowanie kwasem solnym i wodą, a następnie wysuszony i przesiany. Poniżej podane są następujące dane charakterystyczne dla piasku:

pH (w wodzie)	= 5,5
pH (w KCl)	= 5,4
pojemność wodna	23,5%

zawartość MgO 0%, zawart. P₂O₅ — 0%, ślady K, Na, kwasota wymienna = 0,42 ml 0,1 n NaOH

kwasota hydrolityczna = 0.

W wazonie mieściło się 1550 g piasku.

Dawki nawozów na 1 wazon wynosiły:

K = 0,5 g K₂O

N = 0,2 g N

P = 0,2 g P₂O₅

Mg = 0,17026 g MgO

Ca = ok. 0,3 g CaO

Schemat doświadczenia

Seria	Nawożenie	Postać nawozów
1	KN + Ca	KCl, (NH ₄) ₂ SO ₄ , CaCl ₂
2	KN + Ca + Mg	„ „ „ MgSO ₄
3	KN + Ca + P	„ „ „ KH ₂ PO ₄
4	KN + (P + Ca)	„ „ „ supertomasyna
5	KN + (P + Ca) + Mg	„ „ „ „ MgSO ₄
6	KN + (P + Ca + Mg)	„ „ „ + termofos. magnez.

Ilość nawozów na wazon

K 0,7915 g KCl we wszystkich seriach oprócz serii 3, gdzie część K było w postaci fosforanu potasowego, a część w postaci KCl

N 0,943 g (NH₄)₂ SO₄

Mg 0,5084 g MgSO₄ w seriach 2 i 5
1,250 g termofosfatu w serii 6

Ca jako chlorek wapnia w seriach 1, 2, 3
0,6666 g supertomasyny „ 4 i 5
1,250 g termofosfatu „ 6

P 0,3834 g KH₂ PO₄ „ 3
0,6666 g supertomasyny „ 4 i 5
1,250 g termofosfatu „ 6

Sole użyte do doświadczeń były chemicznie czyste.
Skład chemiczny nawozów:

	Supertomasyna	Termofosfat
ziarna ϕ 0,08 mm.	100%	100%
SiO ₂	8,12	32,35
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	2,18	12,66
MgO	—	13,62
CaO	42,02	25,19
P ₂ O ₅ całkowity	30,39	15,78
„ rozpuszczalny	27,42	15,60
„ nierozpuszczalny	2,97	0,18
Na ₂ O	16,25	—
K ₂ O	0,67	—
Fluor	1,16	—

Oprócz soli i nawozów podanych w schemacie wszystkie serie otrzymały dawkę mikroelementów w postaci roztworu wodnego.

Na 1 wazon dano:

10 mg	Mn Cl ₂ · 4 H ₂ O
10 „	Zn SO ₄ · 7 „
10 „	H ₃ BO ₃ „
10 „	KJ
60 „	solu Mohra

Sole MgSO₄, KH₂PO₄ oraz supertomasynę i termofosfat mieszano z całą ilością piasku a po tym napełniano wazon. Pozostałe składniki nawożenia dodawano pipetą w roztworze wodnym. Wodę wlewano do wazonu przez szeroką rurkę szklaną w środku słoja sięgającą jego dna. Ze względu na zastosowanie szklanych słoików, w których wymiana gazów jest utrudniona, rurka szklana spełniała również rolę przewodu powietrznego. Po 2 dniach od napełnienia wazonów piaskiem wysiano do każdego wazonu po 20 ziarn owsa (po 2 ziarna w dołek) pokrywając je warstwą piasku. Wazony umieszczono na półce w pokoju przed oknem i przestawiano je codziennie dla zapewnienia wszystkim roślinom jednakowych warunków oświetlenia. Jako rośliną doświadczalną stosowano owies — odmiana Biały Mazur.

Siła kiełkowania	97%
Waga 1000 ziarn	35,05 g

Po 10 dniach wegetacji przerywano rośliny pozostawiając po 10 sztuk na wazon. Od tego dnia podlewano wazony wodą do 60% nasycenia. Obserwacje wegetacyjne wykazywały początkowo zupełnie jednakowy rozwój wszystkich roślin, jednakże po 25 dniach od wysiewu wyraźnie zostały wyprzedzone w rozwoju rośliny ser. 1. Różnice we wzroście między serią 1 a pozostałymi powiększały się stale. Inne serie robiły wzrokowo wrażenie jednakowych. Wadocne objawy braku magnezu lub braku fosforu nie wystąpiły nigdzie.

Owies zebrano w stanie początków kłoszenia, gdyż wiadomo¹⁵⁾, że owies prawie całą ilość fosforu pobiera z podłoża w okresie rozwoju do kłoszenia, a później odbywa się tylko przemieszczenie tego pierwiastka w organizmie. Z wazonów wydobyto całe rośliny wraz z korzeniami. Po usunięciu resztek piasku — plony zważono.

Tabela 2. Uzyskane średnie plony owsa (gram-wazon) (kolejność wg wysokości plonu)

L. p.	Nawożenie	Świeża masa		Sucha masa	
		plon	nad- wyż.	plon	nad- wyż.
1.	KN + supertomasyna + Mg	76,3	48,1	12,7	8,0
2.	KN + termofosfat	67,3	39,0	12,2	7,5
3.	KN + Ca + P	62,9	34,7	10,5	5,8
4.	KN + supertomasyna	57,7	29,5	9,6	4,9
5.	KN + Ca + Mg	40,5	12,3	6,7	2,0
6.	KN + Ca	28,2	—	4,7	—
Przedział ufności (prawd. 5%)		8,06		1,14	

Z wysokości plonów widać, że fosfor i magnez w warunkach doświadczenia działały nawozowo i spowodowały zwiększenie plonów.

Wysuszone plony poddano analizie chemicznej oznaczając w nich zawartość magnezu i fosforu. Substancję spalono

a popiół traktowano kwasem solnym. Po odsączeniu krzemionki przesącz rozcieńczono i strącono z niego wapń działaniem szczawianu amonowego. Przygotowany w ten sposób roztwór służył do oznaczenia fosforu i magnezu na drodze kolorymetrycznej.

Tabela 3. Zawartość fosforu i magnezu w suchej masie

Lp.	Nawożenie	P ₂ O ₅		MgO	
		%	mg	%	mg
1	KN + supertomas. + Mg	1,05	133,35	0,68	86,36
2	KN + termofosfat	0,92	112,24	0,64	78,08
3	KN + Ca + P	1,45	152,25	0,20	20,30
4	KN + supertomasyna	1,12	107,52	0,25	24,00
5	KN + Ca + Mg	0,88	58,96	0,58	39,03
6	KN + Ca	1,20	56,40	0,28	13,04

Tabela 4. Działanie nawozowe fosforu

	Świeża masa			Sucha masa			P ₂ O ₅			
	plon gramy	nadw. gramy	%	plon gramy	nadw. gramy	%	w plonie		nadwyżki	
							%	mg	mg	%
Termofosfat	67,2	39,0	238	12,2	7,5	259	0,92	112,24	55,84	200
Fosforan potasu	62,9	34,7	223	10,5	5,8	224	1,45	152,25	95,49	269
Supertomasyna	57,7	29,5	205	9,6	4,9	204	1,12	107,52	51,12	191
bez P ₂ O ₅	28,2		100	4,7		100	1,2	56,40		100

Tabela 5. Działanie nawozowe MgO

	Świeża masa			Sucha masa			MgO			
	plon gramy	nadw. gramy	%	plon gramy	nadw. gramy	%	w plonie		nadwyżki	
							%	mg	mg	%
Supertomasyna + Mg	76,3	48,1	270	12,7	8,0	269	0,68	86,36	73,32	662
Termofosfat	67,2	39,0	238	11,2	7,5	260	0,64	78,08	65,04	600
MgSO ₄	40,5	12,3	144	6,7	2,0	143	0,58	39,03	25,99	300
bez Mg	28,2		100	4,7		100	0,28	13,04	—	100

Fosfor określono metodą kolorymetryczną Tischer'a^{16, 17}). Magnez oznaczono również kolorymetrycznie na drodze pośredniej przez strącenie fosforanu amonowo-magnezowego, w którym określono fosfor metodą Tischer'a a magnez obliczono¹⁸).

Najniższą procentową zawartość P₂O₅ seria KNCaMg (0,88%). Najwięcej procentowo P₂O₅ = 1,45% wykazuje seria KNCaP, która otrzymała łatwo przyswajalny fosfor w postaci kwasnego fosforanu potasowego. Serie, których źródłem fosforu był termofosfat względnie supertomasyna, mają niższe zawartości procentowe P₂O₅ w plonie.

Pod względem ilości pobranego P₂O₅ na pierwszym miejscu jest seria KNCaP, na dalszych kolejno serie „supertomasyna + Mg”, „termofosfat” i „supertomasyna”.

Zawartość procentowa MgO jest zmienna zależnie od przyswajalnej ilości tego składnika w podłożu¹⁹).

Serie „bezmagnezowe” mają niższe procentowe zawartości i bezwzględne ilości MgO w plonie.

Serie, które nawożone były środkami nawozowymi zawierającymi magnez, przyswoiły go w większej ilości procentowej i w większej masie. Wszystkie serie „z magnezem” otrzymały go w tej samej ilości a mimo to przyswajanie tego składnika nie przebiegało jednakowo. Najwięcej magnezu znaleziono w roślinach serii „supertomasyna + MgO”, w której magnez wprowadzony został w postaci MgSO₄.

Najmniej magnezu zawierały plony serii KN + Ca + Mg, gdzie również był stosowany MgSO₄. Miejsce pośrednie zajmuje seria z termofosfatem.

Można sądzić, że w serii KN + Ca + Mg spotykamy przykład antagonizycznego oddziaływania wapnia w stosunku do magnezu. Być może, że łatwo rozpuszczalna forma wapnia dodanego w formie CaCl₂ w tej serii utrudniała roślinom pobieranie magnezu silniej, aniżeli wapń związany chemicznie w supertomasynie lub termofosfacie.

Celem pracy było zbadanie, czy termofosfat magnezowy dzięki zawartości fosforu i magnezu ma przewagę pod względem działania nad innymi nawozami fosforowymi.

Doświadczenia polowe i wazonowe wykonane dla wyjaśnienia przyswajalności P₂O₅ z termofosfatu w porównaniu z supertomasyną wykazały w zależności od warunków lepsze oddziaływanie jednego lub drugiego z tych nawozów. Nawozy te bezsprzecznie wykazują działanie zbliżone, a różnice w wysokościach uzyskanych plonów często leżą w granicach błędów doświadczalnego.

Supertomasyna różni się od termofosfatu obecnością magnezu w tym drugim nawozie.

Porównajmy działanie tych dwóch nawozów w omawianym doświadczaniu.

Działanie nawozowe P₂O₅.

Jak widać z tabeli 4 na termofosfacie uzyskano wyższy plon masy roślinnej aniżeli na supertomasynie.

Zawartość P₂O₅ w plonie wyrażona w mg jest wyższa dla serii z termofosfatem — zawartości procentowe odwrotnie.

Tabela 6. Wpływ fosforu i magnezu na plony owsa

SERIA	Świeża masa			Sucha masa		
	plon g	nadw.		plon g	nadw.	
		g	%		g	%
Supertomasyna + Mg	76,3	48,1	270	12,7	8,0	269
Termofosfat	67,2	39,0	238	12,2	7,5	260
Supertomasyna	57,7	29,5	205	9,6	4,9	204
bez P i bez Mg	28,2	—	100	4,7	—	200

Fosfor wprowadzony w postaci fosforanu potasowego został przyswojony przez rośliny w większej ilości niż z termofosfatu i supertomasyny. Jeżeli zawartość P₂O₅ w plonie przyjmiemy za wskaźnik łatwości przyswajania tego składnika przez rośliny, to stwierdzimy, że fosfor z termofosfatu był lepiej przyswajalny dla owsa niż z supertomasyny. Na tej podstawie można powiedzieć, że najłatwiej pobierany był fosfor z fosforanu potasu, co jest zrozumiałe ze względu na jego rozpuszczalność.

Działanie nawozowe MgO

Liczyby zestawione w tabeli 5 wykazują, że wprowadzenie magnezu w nawożeniu wywołało zwyżkę plonu owsa. Najwyższy plon owsa uzyskano na „supertomasynie + Mg”. Seria ta ma również najwyższą procentową i bezwzględną ilość MgO w plonie. Drugie miejsce pod tym względem zajmuje seria z termofosfatem magnezowym. Dowodzi to, że magnez wywierał wpływ na masę plonu oraz na jego skład chemiczny.

Współdziałanie nawozowe magnezu i fosforu zawartego w termofosfacie magnezowym widać zupełnie wyraźnie z tre-

Tabela 7. Zawartość magnezu i fosforu w plonach o w s a

	P ₂ O ₅						MgO				
	w plonie		nadwyżki		Wykorzystanie w stos. do P ₂ O ₅		w plonie		nadwyżki		wykorz. z nawozu
					całk.	rozpuszcz.					
	%	mg	mg	%	%	%	%	mg	mg	%	%
Supertomasyna + Mg	1,05	133,35	76,95	236	38,47	42,70	0,68	86,36	73,32	662	36,6
Termofosfat	0,92	112,24	55,84	200	27,92	28,63	0,64	78,08	65,04	600	38,2
Supertomasyna	1,12	107,52	51,12	191	25,56	28,40	0,25	24,00	10,96	184	—
bez P i bez Mg	1,20	56,40	—	100	—	—	0,28	13,04	—	100	—

ści tabeli 6 i 7. Zawartość fosforu w plonie owsa z serii termofosfatowej jest wyższa niż w serii z supertomasyną. Dla termofosfatu przyrost ilości P₂O₅ w plonie wyrażony procentowo wynosi 100%, a dla supertomasyny 91. Wykorzystanie fosforu wprowadzonego w nawożeniu jest wyższe przy termofosfacie aniżeli przy supertomasynie (w tabeli obliczono wykorzystanie w stosunku do zawartości P₂O₅ całk. oraz P₂O₅ rozp. w 2% kwasie cytrynowym).

Dodatek magnezu do supertomasyny (seria supertomasyna + Mg) spowodował 1) wzrost wyprodukowanej masy roślinnej, 2) zwiększenie zawartości P₂O₅ w roślinach, a za tym lepsze wykorzystanie źródła fosforu, 3) zwiększenie ilości MgO w roślinach w stosunku do serii nawożonej supertomasyną bez magnezu. W doświadczeniu porównano 3 źródła fosforu: fosforan potasu, termofosfat, supertomasynę — w takich warunkach, że różnica między seriami sprowadzała się tylko do zawartości magnezu w termofosfacie, a braku tego pierwiastka w 2 pozostałych.

Najwyższy plon roślin uzyskano na termofosfacie, co jest dowodem, że magnez w nim zawarty wywierał wpływ na rozwój roślin. Na to samo wskazuje analiza chemiczna, gdyż 38,2% MgO z termofosfatu zostało przyswojone przez rośliny.

Wnioski

Dla warunków, w których wykonano doświadczenie, stwierdzono, że w termofosfacie magnezowym zarówno fosfor jak i magnez działają jako nawozy efektywnie. Dla roślin łatwiej przyswajalnym jest fosfor z termofosfatu, a trudniej z supertomasyny.

Magnez zawarty w termofosfacie magnezowym jest przynajmniej częściowo przyswajalny przez rośliny, a efekt nawozowy termofosfatu jest wynikiem równoczesnego działania fosforu i magnezu. Na glebach zasobnych w przyswajalny magnez obecność tego pierwiastka w termofosfacie będzie wywierała słabszy wpływ na plony.

Otrzymano 4.IV.55

Краткое изложение

Сравнено удобрительное действие магниевого термофосфата и „супертомасины” на основании проведенных экспериментов с овсом в условиях вегетационных культур. Установлено, что в данных экспериментальных условиях фосфор, находящийся в магневом термофосфате лучше ассимилируется растениями фосфора „супертomasины”. Магний термофосфат снабжает растения кроме фосфора еще определенным количеством магния. Удо-

брительный эффект магниевого термофосфата является результатом одновременного действия фосфора и магния, в нем содержащихся.

Summary

The fertiliser effect of magnesium thermophosphate and of calcinated phosphate has been compared in pot experiments with oats. In the given experimental conditions phosphorus has been better assimilated by plants from magnesium thermophosphate than from calcinated phosphate. Magnesium thermophosphate supplies plants with a certain amount of assimilable magnesium in addition to phosphorus. Fertiliser effect of magnesium thermophosphate is the result of simultaneous action of phosphorus and magnesium present in this product.

Literatura

1. B. Truninger, *Landwirtsch. Jahrb. Schweiz*, **58**, 131 (1944)
2. O. Engels, *Ernähr. Pflanze*, **30**, 353 (1934)
3. O. Loew, *Ernähr. Pflanze*, **26**, 477 (1930)
4. J. Wiadrowska, *Roczniki Nauk Rolniczych i Leśnych*, **37**, 307 (1936)
5. A. Nemec, *Ernähr. Pflanze*, **32**, 413 (1936)
6. G. Michael, *Z. f. Bodenkunde u. Pflanzernähr.*, **25(70)**, 65 (1941)
7. F. Boleloucky, *Ernähr. Pflanze*, **32**, 127 (1936)
8. W. Jessen, *Z. f. Bodenkunde, Pflanz u. Düng.*, **22**, 129 (1931)
9. M. Popp, *Landwirtsch. Vers.*, **124**, 129 (1936)
10. J. Becher-Dillingen, *Ernähr. Pflanze*, **33**, 1 (1937)
11. A. Beaumont, M. Snell, *J. Agr. Research*, **50**, 553 (1935)
12. K. Akerman, J. Dankiewicz, M. Dankiewicz, E. Grylik, Z. Pletti, K. Przyłęcka, *Przem. Chem.*, **32(IX)**, 495 (1953), **33(X)**, 460 (1954)
13. T. Lityński, H. Jurkowska, E. Gorlach, *Przem. Chem.*, **33(X)**, 166 (1954)
14. A. Sokołow, *Agrochimia fosfora*, Moskwa 1950
15. B. Kuryłowicz, *Roczniki Nauk Rolniczych i Leśnych*, **48**, 1 (1939)
16. J. Tischer, *Z. f. Pflanzernähr. Düng. Bodeulehre*, **33**, 192 (1934)
17. M. Struszyński, *Analiza ilościowa i techniczna*, Warszawa 1954
18. C. Urbach, *Biochem. Z.*, **239**, 182 (1931); **245**, 22 (1932)
19. M. Korczewski, F. Majewski, *Roczniki Nauk Rolniczych i Leśnych*, **28**, 145 (1932)

UWAGA CZYTELNICY!

Pewność regularnego otrzymywania naszego czasopisma daje jedynie zgłoszenie prenumeraty na warunkach i w terminach podanych na drugiej stronie okładki.

Taśmy przenośnikowe z polichlorku winylu dla przemysłu węglowego

M. J. Hetman

Instytut Tworzyw Sztucznych

W ostatnich latach na skutek katastrof pożarów występujących w kopalniach węgla podjęto próby zastąpienia gumowych taśm przenośnikowych taśmami niepalnymi opartymi między innymi na polichlorku winylu.

W Anglii i Ameryce pojawiło się wiele typów tych taśm, które wprowadzano w kopalniach, a następnie z powodu ich wad wycofywano i zastępowano typami ulepszonymi.

Pierwszą taśmę opartą na polichlorku winylu wprowadzono do kopalń w Anglii w roku 1948. Intensywne prace podjęte następnie w kierunku ulepszania taśm nie dały dotychczas wyników zadowalających. Stałe wymienianie taśm na ulepszone nie pozwala nawet na dokonanie gruntownej oceny wad występujących w tych typach z powodu ich zbyt krótkiego występowania na rynku.

Wiąże się to z trudnościami na jakie napotyka ocena przydatności taśmy do eksploatacji. Aczkolwiek istnieją normy na taśmy przenośnikowe, to jednak w stosunku do taśm z polichlorku winylu badania przewidziane w normach są zupełnie niewystarczające. Taśmy, które całkowicie odpowiadają normom, są często zupełnie bezwartościowe w pracy na dole.

Wydawałoby się wobec tego, że wartość eksploatacyjną taśm należy oceniać na podstawie prób dołowych. Ale tu napotyka się na wielkie trudności. Próby dołowe, w razie niskiej jakości próbowanej taśmy, są bardzo kosztowne i dezorganizują pracę w kopalni, dlatego kopalnie przeciwstawiają się eksperymentowaniu na dole. Trudności te istnieją za granicą, a u nas, gdzie plan jest prawem obowiązującym, są w większości wypadków nie do pokonania.

Jedyną drogą, która prowadzi do umożliwienia przeprowadzenia prób dołowych, jest zapewnienie kopalni, że taśma próbna posiada niemniejszą wartość użytkową niż dotychczas stosowane taśmy gumowe.

Warunek ten w wysokim stopniu ogranicza ilość typów taśm, które mogą być poddane badaniom. Oprócz tego warunek ten stawia metody oceny wartości eksploatacyjnej taśm w całkiem nowym świetle.

Ponieważ laboratoryjne oznaczanie wskaźników wytrzymałości taśm nie daje dostatecznej podstawy do oceny zdolności użytkowej taśmy, celowe jest wprowadzenie przed próbami dołowymi dodatkowego badania półruchowego, którego wyniki pozwoliłyby w wyższym stopniu przewidzieć użyteczność taśmy. Potrzeba badań półruchowych w ostrej formie

w opracowaniu wskaźników półruchowych otrzymane na różnych typach taśm gumowych w pełni uzasadniają przyjęty kierunek badań półruchowych i pozwalają przypuszczać, że i w stosunku do taśm z polichlorku winylu uzyskamy metodę badań, która pozwoli na ocenę wartości prototypów tych taśm.

W obecnym jednak stadium rozwoju badań nad taśmami zmuszeni jesteśmy posilować się jedynie wskaźnikami laboratoryjnymi przy opracowywaniu prototypów taśm.

W tym stanie rzeczy Instytut Tworzyw Sztucznych podjął w roku ubiegłym pracę, której celem było wyjaśnienie zależności zasadniczych wskaźników wytrzymałościowych taśmy z polichlorku winylu od parametrów technologicznych.

Badania przeprowadzono na dwu-, cztero- i pięcioprzeładowych taśmach bawełnianych BT38 oraz na dwu typach tkanin poliamidowych SBT1 i SBT2.

Zbadano wpływ ilości i rodzaju zmiekczacza, porównano różne metody nakładania masy na tkaninę stwierdzając, że najlepsze wyniki daje metoda powlekania pastą połączona z żelowaniem wstępnym oraz prasowaniem pod ciśnieniem. Zbadano wpływ ciśnienia, temperatury i czasu prasowania na wytrzymałość taśmy na rozrywanie i rozwarstwienie, stwierdzając istnienie określonego optimum dla każdego z tych parametrów. Niska przyczepność polichlorku winylu do włókna daje się podwyższyć przez dobranie optymalnych warunków żelowania.

Zbadano wpływ ilości spoiwa międzyprzeładowego na wskaźniki wytrzymałości oraz zależności od parametrów technologicznych. Stwierdzono, że decydujący wpływ na wydierność, przewyższający w wysokim stopniu inne czynniki, ma konstrukcja tkaniny, co pozwoliło na wyciągnięcie wniosków odnośnie nowego typu tkaniny poliamidowej.

Na podstawie osiągniętych wyników opracowano na tkaninie bawełnianej prototyp pięcioprzeładowej taśmy z polichlorku winylu, która elastycznością w temperaturze kopalni dorównuje najlepszym gumowym taśmom belgijskim, pod względem wskaźników wytrzymałości dorównuje lub przewyższa krajowe taśmy gumowe, a zwłaszcza odznacza się wysoką wytrzymałością na rozwarstwianie.

W tablicy zestawiono charakterystyczne dane dla taśm gumowych z danymi dla prototypów opracowanych w ITS. Zaznaczyć należy, że nie uważamy prototypu na tkaninie poliamidowej za opracowany ostatecznie.

Tablica

Lp.	Nazwa taśmy	Spoiwo	Tkanina	Wytrzymałość na rozciąganie kG/cm szer.	Wytrzymałość na rozwarstw. kG/cm szer.	Wdzierność kG	Wytrzymałość protektora na rozciąganie kG/cm ²
1	ZPG Wolbrom	Guma	bawełn. BT38	228	3,9*)	214	122
2	" "	"	" "	296	3,67*)	200	114
3	" "	"	" "	237	2,98	225	94
4	ITS 38	PCW	poliamid SBT2	332	2,0 — 3,5	80	166
5	ITS 51	"	bawełn. BT38	367	3,7 — 5,6	180	166

*) Wartości maksymalne

wystąpiła dopiero w latach ostatnich w związku z koniecznością wprowadzania nowych typów taśm, dlatego też ani za granicą ani w kraju badania te nie są jeszcze opracowane.

W Polsce od dwóch lat prowadzi pionierską pracę w tym kierunku Główny Instytut Górniczo-Przemysłowy. Dotychczasowe wyniki

W roku bieżącym planowane jest uruchomienie półtechnicznej produkcji prototypu taśmy ITS 51, który zostanie poddany — pod kierunkiem Głównego Instytutu Górniczo-Przemysłowego — próbom dołowym.

Otrzymano 23.XII.54

„Rozpowszechniając na szerszą skalę doświadczenia i produkcji, podnosząc poziom kierowania współzawodnictwem socjalistycznym, potrafimy również w przyszłości w szybkim tempie zwiększać produkcję, ulepszać jej jakość, zmniejszać koszty własne produkcji, nieustannie kroczyć naprzód drogą postępu technicznego i dalszego wzrostu wydajności pracy.”

Z przemówienia M. Bułganina na Wszechzwiązkowej Naradzie Pracowników Przemysłu

Próby półtechniczne otrzymywania alkoholu allilowego

Z. Eckstein i J. Nadolski

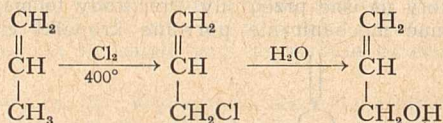
547.361.07

Zbadano możliwości otrzymywania alkoholu allilowego z gliceryny w wielkiej skali laboratoryjnej i półtechnicznej. Metoda oparta na termicznym rozkładzie mrówczanu glicerolu może, po odpowiednim zmodyfikowaniu, służyć przejściowo do produkcji alkoholu allilowego dla celów syntezy środków leczniczych.

Alkohol allilowy jest cennym surowcem do produkcji niektórych środków leczniczych i znalazł również zastosowanie w syntezie 2,3-dwumerkaptopropanolu (BAL-British Anti-Levite), środka stosowanego przy zatruciu niektórymi metalami ciężkimi a szczególnie arsenem. Alkohol allilowy jest również surowcem wyjściowym do produkcji halogenków allili (chloru, bromu, jodku), które mają zastosowanie w syntezie związków fizjologicznie czynnych zawierających w swojej budowie grupy allilowe. Wprowadzenie reszty allilowej do układu kwasu barbiturowego daje środki nasenne jak np. kwas 5,5-dwuallilo barbiturowy („dial”), 5-izopropylo, 5-allilobarbiturowy („numal”) itp.

Działaniem halogenków allili na morfinę otrzymano N-allilomorfinę („nalorphin”, „nallin”) środek leczniczy stosowany w przypadkach morfinizmu. Powyższy środek leczniczy jest również stosowany jako antidotum w przypadkach przedawkowania innych środków przeciwbólowych jak np. dolantyny, poliamidonu, dromoranu itp.

Według danych z literatury alkohol allilowy otrzymuje się na skalę przemysłową przez chlorowanie propylenu w wysokiej temperaturze, powstaje przy tym chlorek allilu¹⁾, który następnie poddaje się hydrolizie w środowisku alkalicznym na alkohol allilowy²⁾:

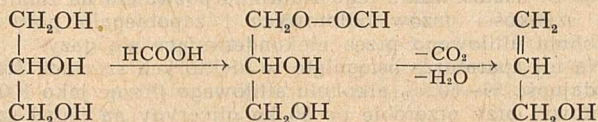


Te ciekawe metody nie mogły być przez nas opracowane ze względu na przejściowy brak propylenu.

Zagadnienie alkoholu allilowego próbowaliśmy rozwiązać przez jego wydzielenie z tzw. „allili”, produktu odpadkowego suchej destylacji drewna. Produkt ten okazał się bardzo niejednorodny, zawierał duże ilości nierozpuszczalnych w wodzie substancji oleistych a wydzielona frakcja alkoholowa dawała niską wydajność bromku allilu. Niepowodzeniem zakończyły się również próby otrzymania bromku allilu wprost z „allili” przez działanie bromowodorem z równoczesnym oddestylowaniem powstałego produktu. Metody te dały wydajności w granicach 8—12% bromku allilu, który jednak nie odpowiadał wymaganiom technicznym dla produkcji „dialu”.

Najbardziej realnym surowcem do otrzymywania pochodnych allilowych była gliceryna, która w reakcji z fosforem czerwonym i jodem³⁾ lub bromem⁴⁾ daje jodek względnie bromek allilowy jak to wykazał Chattaway⁵⁾. Powstające w tej reakcji halogenki allilu są silnie zanieczyszczone pochodnymi izopropylowymi, które bardzo trudno rozdzielić.

Metody te pominięto z tego względu, że nie miały one szans realizacji w skali technicznej. Przeprowadzono też próby otrzymania alkoholu allilowego z gliceryny przez jej estyfikację kwasem szczawiowym⁶⁾. Próby te wykazały, że metoda ta nie nadaje się do celów praktycznych ze względu na konieczność stosowania bezwodnych reagentów. Reakcja rozkładu powstałych estrów szczawiowych glicerolu połączona jest z silnym pienieniem się mieszaniny reakcyjnej, współczynnik wykorzystania aparatury przy jej zastosowaniu musiałby więc być bardzo niekorzystny. Próby laboratoryjne znanej metody otrzymywania alkoholu allilowego przez działanie kwasem mrówkowym^{7,10)} na glicerynę wskazały na możliwość jej realizacji w próbach półtechnicznych. Zasada tej metody opiera się na reakcjach:



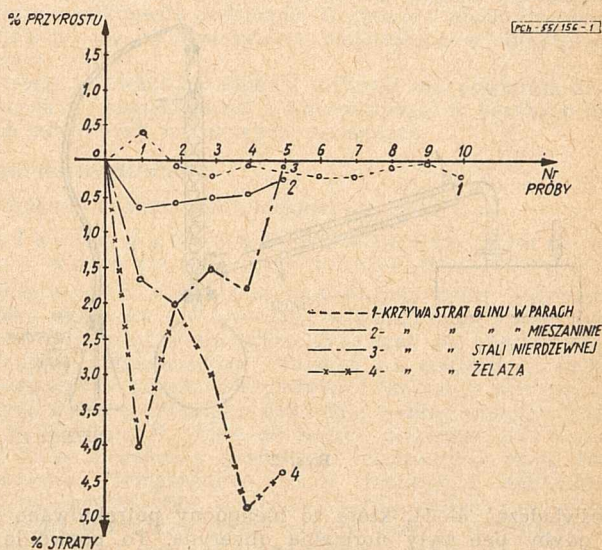
przy ogrzewaniu mieszaniny gliceryny z kwasem mrówkowym powstaje monomrówczan glicerolu, który po ogrzaniu do tem-

peratury około 190° ulega rozkładowi z wydzielaniem dwutlenku węgla i wody. Powstający alkohol allilowy oddestylowuje z mieszaniny reakcyjnej. Całkowity rozkład estru zachodzi według danych z literatury w granicach temperatur 195—260°.

W próbach laboratoryjnych tej metody stwierdzono, że zalecany w literaturze⁵⁾ sposób ogrzewania mieszaniny reakcyjnej możliwie jak najszybciej do temperatury 190° mija się z celem, gdyż destylat zawiera wtedy duże ilości kwasu mrówkowego. Zbyt energiczny rozkład powstałego mrówczanu glicerolu powoduje porywanie dużych ilości glicerolu wraz z dwutlenkiem węgla, parami wody i alkoholu allilowego. Spostrzeżenia te zostały wykorzystane przy opracowywaniu modyfikacji metody i aparatury w skali półtechnicznej.

W pracy naszej przeprowadziliśmy przede wszystkim badania nad przydatnością materiałów konstrukcyjnych do budowy aparatury półtechnicznej. W badaniach tych zostało potwierdzone, że najlepszym materiałem konstrukcyjnym odpornym na kwas mrówkowy jest aluminium, które okazało się również odporne na działanie mieszaniny reakcyjnej i par powstających w czasie reakcji^{*)}.

Średni ubytek wagi aluminium w mieszaninie reakcyjnej wynosił około 0,5% (krzywa 2, rys. 1) a pary destylatu działały nań jeszcze słabiej (krzywa 1, rys. 1). Znacznie gorszym materiałem okazała się stal nierdzewna (krzywa 3, rys. 1) oraz żelazo (krzywa 4):



Rys. 1

Wykonano szereg prób w skali wielkiej laboratoryjnej stosując żelazny reaktor pojemności 12 l (w postaci kociołka o kształcie kolby destylacyjnej) oraz aparaturę z aluminium. W kociołku żelaznym osiągnięto średnio 35,6% wydajności alkoholu allilowego (w przeliczeniu na produkty 100%). Przy przerobie 20 kg gliceryny 85% i 22,6 kg kwasu mrówkowego 80,4% w pięciu szarżach stwierdzono, że wewnętrzna powierzchnia kociołka żelaznego była silnie skorodowana. Powstały głębokie wżery nierównomiernie rozmieszczone na wewnętrznej powierzchni aparatu.

Znacznie lepsze rezultaty osiągnięto przy próbach wykonanych w aparaturze z aluminium, jej schemat przedstawiono na rys. 2:

Aparat ten składał się z podłużnego cylindrycznego reaktora pojemności 4,6 l i z metalowej chłodnicy poziomej, którą połączono z 2 l kolbą okrągłodenną zaopatrzoną w chłodnicę zwrotną. Wylot tej chłodnicy zwrotnej był połączony z kolbą ssawkową, a odlot niekondensujących się gazów był skierowany do wyciągu przy pomocy węża gumowego. W doświad-

* Wykonane przez E. Zukowskiego.

Tabela 1. Wydaj

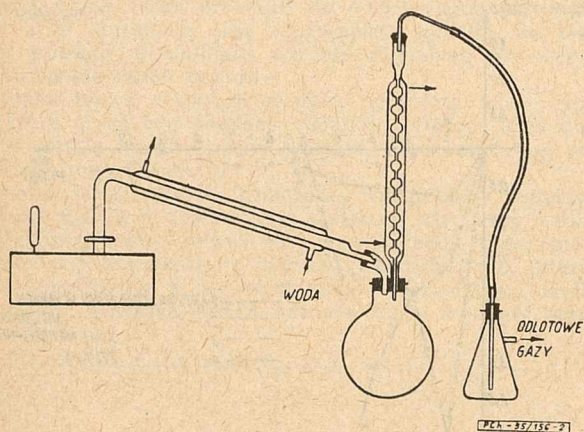
Numer	Użyto		O t r z y													
	glicerolu g	kwasu mrówkowego g	Przedgon I				Przedgon II				Przedgon III				Frak	
			ml	g	c. wł.	% HCOOH	ml	g	c. wł.	% HCOOH	ml	g	c. wł.	% HCOOH	ml	g
1.	2000	2260		660				390				440				720
2.	2000	2260	825	870		20,6	400	420		31,6	430	450		43,0		750
3.	2000	2260	830	—		—	400	—		—	450	—		—		900
4.	2000	2260	960	1100	1,070	24,5	430	440	1,095	35,2	450	490	1,140	56,5	810	870
5.	2000	2260	900	950	1,070	23,1	390	400	1,085	30,5	435	450	1,115	44,14	680	705
6.	2000	2260	850	890	1,065	21,8	395	415	1,095	32,13	470	500	1,135	52,7	810	850
7.	2000	2260	795	830	1,065	20,9	375	390	1,085	32,64	420	440	1,110	43,09	725	770
8.	2000	2260	750	785	1,075	21,8	390	420	1,090	32,5	450	490	1,135	50,7	870	920
9.	2000	2260	650	680	1,065	20,9	385	390	1,095	20,9	420	460	1,115	41,25	670	710
10.	2000	2260	825	870	1,065	22,0	400	420	1,090	20,7	420	450	1,115	41,6	660	680
11.	2000	6560	885	820	1,065	19,0	380	390	1,080	25,9	430	450	1,100	34,08	630	670
12.	N.			3735				1700								3545

czeniu na tej aparaturze zastosowano wstępne ogrzewanie mieszaniny reagentów w temperaturze 120—130° w ciągu 3—5 godzin a następnie mieszaninę tę przelewano do reaktora. Przebieg tych doświadczeń przedstawiono w tablicy 1.

W tablicy tej podano wydajności produktów reakcji oraz wyniki analiz poszczególnych frakcji destylatów. W punkcie 12 tej tabeli podano sumaryczny wynik przerobu niedogonów

zaprojektowano aparaturę do prób półtechnicznych. Na rys. 3 przedstawiona jest zasada działania tej aparatury.

Aparatura była zbudowana całkowicie z aluminium, składała się z reaktora A, łapacza B, chłodnicy C i zbiornika przejściowego D. Pary destylatu przedostają się do łapacza B, który posiada cztery ukośne przegrody. Przegrody te mają za zadanie zatrzymać mechanicznie porwane kropelki cieczy reak-

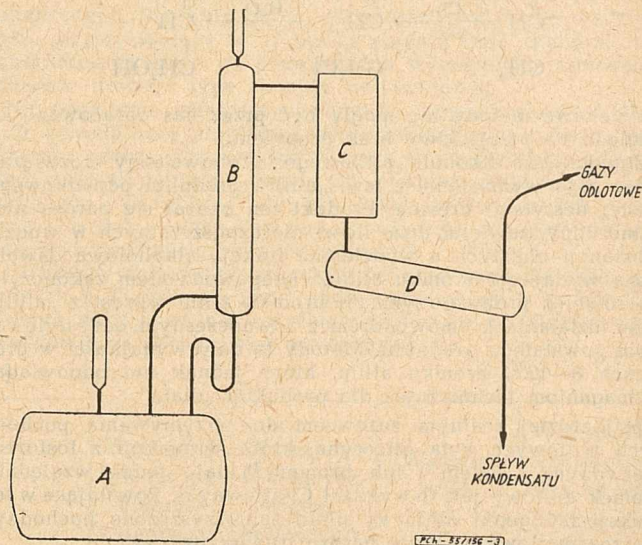


Rys. 2

z doświadczeń 4—11, które to niedogony potraktowano tak, jak gdyby one były normalną gliceryną. To pozwoliło na podniesienie wydajności alkoholu allilowego w stosunku do użytej gliceryny. W tabeli 2 przedstawiono wydajności alkoholu allilowego dla poszczególnych doświadczeń z tabeli 1. Średnia wydajność alkoholu allilowego w tym cyklu doświadczeń wynosiła 55,4%, osiągnięto ją stosując do reakcji techniczną glicerynę 75-procentową i 80,4% procentowy kwas mrówkowy techniczny. Według danych z literatury⁵⁾ tego rzędu wydajności w małej skali laboratoryjnej można osiągnąć tylko przy zastosowaniu do reakcji bezwodnych reagentów, których cena jest niewspółmiernie wyższa od produktów technicznych.

Zagadnienie otrzymywania alkoholu allilowego tą metodą próbowano rozwiązać też sposobem ciągłym w odpowiednio zmodyfikowanej aparaturze, lecz zakończyły się one niepowodzeniem ze względu na niskie wydajności produktu.

Zbadanie wewnętrznej powierzchni aparatu po tym cyklu doświadczeń wykazało, że powierzchnia aluminiowego reaktora nie wykazuje żadnych głębszych wżer i innych objawów korozji. Ogólny ubytek wagi aparatury po tych próbach nie przekraczał 0,1% i był równomiernie rozłożony na całą powierzchnię czynną aparatu. Wykorzystując osiągnięte rezultaty i wyniki doświadczeń w skali wielkiej laboratoryjnej,



Rys. 3

cyjnej i zawrócić je przez zamknięcie syfonowe do reaktora A. Dzięki zastosowaniu łapacza destylat był zupełnie wolny od gliceryny, którą normalnie porywały gazy i pary destylatu w próbach laboratoryjnych. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej kontrolowano przy pomocy termometru umieszczonego w tulejce termometrycznej. Tulejka ta z kolei wstawiona była do reaktora A, nie dosięgając jego dna o 2 cm. Temperaturę gazów odlotowych i par kontrolowano przy pomocy termometru umieszczonego u góry łapacza B. Przez stosowanie termometru regulowano również szybkość przebiegu reakcji rozkładu mrówczanu glicerolu. Pary destylatu po ochłodzeniu przedostają się wraz z kondensatem do zbiornika przejściowego D. Zastosowanie tego zbiornika pozwalało na zmniejszenie szybkości gazów odlotowych i zapobiegało porywaniu alkoholu allilowego przez niekondensujące się gazy.

Na tej aparaturze osiągnięto w niektórych szarżach średnią wydajność 59—60,5% alkoholu allilowego (licząc jako 100-procentowy) przy przerobie po 56 kg gliceryny na jedną szarżę. Opracowano nieco zmieniony sposób dozowania kwasu mrówkowego pozwalający na lepsze wykorzystanie glicerolu. Przedgony zawierały znaczne ilości kwasu mrówkowego, któ-

ność produktów reakcji

m a n o

cja I		Fracja II				Fracja III				Niedogony				Łącznie przedgonów g	Łącznie frakcji g
c. wł.	% alkoholu	ml	g	c. wł.	% alkoholu	ml	g	c. wł.	% alkoholu	ml	g	c. wł.	% HCOOH		
			440				425							1490	1585
	30,7		480		30,7		440		24,5					1740	1670
	38,9		500		38,9		180		38,9					—	1580
1,075	32,6	450	480	1,10	26,9	190	210	1,14	20,15	650	815	1,245	15,5	2030	1560
1,065	33,91	440	455	1,080	31,09	300	320	1,125	22,61	610	760	1,240	14,85	1750	1480
1,065	33,14	480	510	1,090	30,12	250	270	1,150	19,04	775	840	1,235	16,5	1805	1630
1,080	30,41	460	480	1,085	29,41	300	320	1,105	28,25	665	825	1,240	13,0	1660	1510
1,075	31,42	480	510	1,075	32,12	240	270	1,110	23,85	690	850	1,240	12,24	1695	1700
1,075	32,91	470	490	1,090	29,36	320	340	1,125	23,95	640	790	1,240	13,16	1530	1540
1,045	35,41	435	450	1,075	30,91	320	340	1,110	26,56	550	680	1,240	12,08	1740	1470
1,080	30,4	410	430	1,085	30,3	360	400	1,110	26,56		700	1,250	13,2	1660	1500
			1030											5435	4575

ry regenerowano przez zobojętnienie węglanem sodowym i wydzielanie w postaci czystego mrówczanu sodowego. Zawartość alkoholu allilowego w produktach reakcji oznaczano przez bromometryczne miareczkowanie modyfikując znany sposób oznaczenia przez użycie azeotropowego bromowodoru do zakwaszania analizowanej próbki zamiast normalnie stosowanej mieszaniny bromku potasowego i kwasu siarkowego. To usprawnienie pozwalało nam na szybkie określanie zawar-

Tabela 2. Wydajności alkoholu allilowego

Nr.	Użyto		Otrzymano alko-		Wydajność alkoholu	
	Frakcji ml	K ₂ CO ₃ g bezwod.	g	jego procento- wość	100 — procento- wego	%
1.	1585	300	530	69,97	370,8	36,75
2.	1670	100	670	70,10	469,6	49,60
3.	1580	150	605	73,84	438,9	45,35
4.	1560	100	550	73,84	406,1	42,94
5.	1480	100	560	73,24	410,1	43,37
6.	1630	100	565	56,09	367,4	38,99
7.	1510	100	555	72,50	402,4	42,55
8.	1700	100	685	73,58	504,0	53,30
9.	1540	100	605	74,48	450,6	47,65
10.	1470	100	615	75,40	463,7	49,03
11.	1500	100	525	74,51	391,2	41,36
12.	4575	400	1505	72,33	1088,6	

tości alkoholu allilowego z dostateczną dokładnością dla celów kontroli produkcji.

Porównanie metody bromometrycznej ze znanym sposobem polegającym na acetylowaniu pozwoliło określić zawartość akroleiny w odkwaszonym alkoholu allilowym, jej ilość nie przekraczała w poszczególnych szarżach 0,2—0,5%.

Przebieg procesu rozkładu mrówczanu glicerolu w warunkach półtechnicznych kontrolowano początkowo przy pomocy termometru umieszczonego na łapaczu B. Taka kontrola nie była dokładna, zastosowanie miernika do gazów odlotowych pozwoliło na dokładniejsze opanowanie tego stadium reakcji. Pozwoliło to na prowadzenie procesu rozkładu w sposób równomierny, zmniejszenie strat powstających przez zbyt szybkie wywiązywanie się dwutlenku węgla. Osiągnęliśmy tym samym podniesienie wydajności (powyżej 60%) odkwaszonego alkoholu allilowego.

Otrzymany przez nas alkohol allilowy był bezbarwną cieczą wrzącą w granicach 78—95° o silnie drażniącym zapachu powodującym łzawienie. Zawierał on przeciętnie 70,9 do 72,8%

alkoholu allilowego i miał gęstość 0,913 — 0,901, przy 20°, co jest zgodne z danymi z literatury. Należy podkreślić, że alkohol allilowy jest cieczą parzącą przy czym oparzenia są bardzo bolesne. Szybkie obmycie ciała nie pomaga w tym wypadku, gdyż alkohol allilowy ulega szybko resorpcji przez skórę, a nawilżenie naskórka powoduje potęgowanie się bólu. Ogrzewanie części ciała poparzonych przynosi pewną ulgę. Zwykle poparzenia przemijają bez groźnych następstw po kilku lub kilkunastu godzinach. Te przykre własności alkoholu allilowego nie są dostatecznie podkreślane w literaturze fachowej.

Dobrze odkwaszony alkohol allilowy nie powoduje korozji i można go magazynować i transportować w beczkach żelaznych lub innych metalowych naczyniach.

Część doświadczalna

A. Badania w skali laboratoryjnej

Badanie pasywności blachy aluminiowej, żelaznej i ze stali nierdzewnej

Stosowane w doświadczeniach blaszki miały powierzchnię ogólną około 8,8 cm² starannie wypolerowaną i były sporządzone z tego materiału, który typowano na budowę próbnej aparatury półtechnicznej. Blaszke po dokładnym zważeniu zawieszano na druciku platynowym i zanurzano w cieczy reakcyjnej, którą sporządzano dokładnie według przepisu podanego w literaturze⁸⁾. Użyta do reakcji gliceryna była podobnie jak kwas mrówkowy produktem technicznym około 80-procentowym. Temperatura cieczy reakcyjnej zmieniała się w granicach 30—260°, a przeciętny czas reakcji wynosił 4 godziny dla wszystkich trzech stadiów reakcji. Blaszke po skończonej reakcji dokładnie przemywano wodą zimną i wrzącą a następnie alkoholem metylowym i eterem. Suchą blaszkę ważono ponownie. Dla zbadania działania par mieszaniny reakcyjnej na aluminium blaszkę zawieszano w szyjce kolby nieco niżej bocznego odgałęzienia kolby destylacyjnej.

Wyniki doświadczeń przedstawiono na rys. 1, są to średnie z kilku serii prób (od 5 do 10 prób dla każdego materiału).

Reakcje w aparacie aluminiowym

Do aparatu aluminiowego laboratoryjnego (rys. 2) wlewano mieszaninę reakcyjną składającą się z 2 kg 75-procentowej gliceryny i 930 g kwasu mrówkowego 80-procentowego. Mieszaninę tę przed waniem do aparatu ogrzewano w 5-litrowej kolbie pod chłodnicą zwrotną w ciągu 3—5 godzin w temperaturze 120—130° na łaźni olejowej i po ochłodzeniu do 100° przelewano do aparatu aluminiowego. Przez podgrzewanie reaktora podnoszono powoli temperaturę mieszaniny reakcyjnej do 190—195° oddestylowując równocześnie przedgon I. Następnie przez stopniowe podnoszenie temperatury do 250—260° rozkładano powstały mrówczan glicerolu odbierając w tym czasie frakcję I surowego alkoholu allilowego.

Po ostygnięciu aparatu i pozostałości destylacyjnej do 100° dolewano 665 g kwasu mrówkowego, ponowna destylacja

w podanych zakresach temperatur daje przedgon II i frakcję II. Podobne postępowanie po trzecim dodaniu do pozostałości w aparacie nowej porcji kwasu mrówkowego w ilości 665 g daje w rezultacie przedgon III i frakcję III surowego alkoholu allilowego.

Każdy z otrzymanych przedgonów analizowano oddzielnie oznaczając ich kwasowość mianowanym roztworem 1 n wodorotlenku sodowego. Określano objętość destylatu i jego wagę oraz ciężar właściwy. Podobnie badano każdą frakcję surowego alkoholu allilowego oznaczając jej objętość, wagę i ciężar właściwy oraz procentową zawartość alkoholu allilowego metodą bromometryczną. Ze względu na nieprzyjemne właściwości alkoholu allilowego próbki do analizy na zawartość alkoholu pobierano przez pipetowanie.

Analizowane alkohole z frakcji I, II i III łączono razem i poddawano destylacji z 2-litrowej kolby zaopatrzonej w deflegmator pięciokulkowy Golodetza i odbierano frakcję o temperaturze wrzenia 78—99°. W kolbie pozostawały duże ilości niedogonu. Niedogony te poczynawszy od doświadczenia 4 zbierano i okazało się, że zawierają one znaczne ilości gliceryny (porwanej z gazami i parami destylatu). Ich przeróbka w sposób podobny jak normalnej gliceryny dała dodatkowe ilości alkoholu allilowego. Surowy alkohol allilowy po przedestylowaniu oczyszczano przez odkwaszenie stałym technicznym węglanem potasowym. Należy podkreślić, że taka destylacja z wydzielaniem niedogonów pozwala na znaczne zaoszczędzenie ilości węgla potasowego do odkwaszania (tabela 2, doświadczenia 1 i 2). Normalnie do tego celu wystarcza 100 g bezwodnego węgla potasowego, przy czym tworzą się wtedy dwie warstwy: dolna alkaliczna zawierająca wodny roztwór mrówczanu potasowego i nieznaczna ilość alkoholu allilowego oraz górna, w skład której wchodził 70-procentowy alkohol allilowy.

Ponowna destylacja oddzielonej warstwy alkoholu allilowego z zastosowaniem kolumny Golodetza daje oczyszczony alkohol allilowy 70—75-procentowy nadający się dobrze do dalszej przeróbki na bromek allilu lub do innych celów.

Płyny alkaliczne z zobojętniania surowego alkoholu allilowego węglanem potasowym poddane destylacji dają jeszcze pewną ilość alkoholu allilowego. Zwykle odparowywano je do sucha i spopieliano, to pozwala na regenerację węgla potasowego i jego ponowne stosowanie do zobojętniania surowego alkoholu. Wydajność regeneracji węgla potasowego nie przekraczała 80% (licząc na produkt oczyszczony), zawierał on zwykle około 7% tlenku potasowego.

Połączone przedgony I, II i III zobojętniano stałym węglanem sodowym technicznym i przerabiano je na mrówczan sodowy przez zagęszczenie i krystalizację. Wydajność krystalicznego mrówczanu sodowego o czystości około 98% wahała się w granicach 80—85% w stosunku do ilości kwasu mrówkowego zawartego w przedgonach.

Ogółem w tych doświadczeniach przerobiono 22 kg technicznej 75-procentowej gliceryny używając do tego celu 31,4 kg technicznego 80,4% kwasu mrówkowego. Otrzymano łącznie 5,763 kg 100% alkoholu allilowego tj. 55,4% wydajności w stosunku do teor. licząc na bezwodną glicerynę. Średnia wydajność alkoholu allilowego wyniesie 59,0% teoretycznej, gdy uwzględnimy to, że przeróbkę niedogonów rozpoczęto od doświadczenia 4.

B. Badania w skali półtechnicznej

I stadium reakcji

Do reaktora A wiano mieszaninę 56 kg 85-procentowej gliceryny i 26,1 kg kwasu mrówkowego 80,4-procentowego. Ogrzewano ją bezpośrednio palnikiem gazowym możliwie szybko do temperatury 110—120° i oddestylowano przedgon I. Temperaturę destylatu utrzymywano w granicach 102—104° przez kontrolę przy pomocy termometru umieszczonego na łapaczu B. Podczas tej destylacji temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnoszono do 190°, co wymagało około 180—190 minut. W ten sposób otrzymany przedgon I zawierał 20,6% kwasu mrówkowego i nie wykazywał obecności alkoholu allilowego. Z chwilą gdy osiągnięto temperaturę 190° (termometr umieszczony na reaktorze A) odbierano frakcję I surowego alkoholu allilowego, przy czym w temperaturze 210° następował energiczny rozkład monomrówczanu glicerolu. Zmniejszano wtedy intensywność ogrzewania, tak by temperatura par destylatu utrzymywała się w granicach 80—96°, a ilość gazów odlotowych wynosiła 7,3—9,3 l/sek. Przez dalsze ogrzewanie podnoszono powoli temperaturę mieszaniny reakcyjnej do 230° i w tym zakresie temperatur zachodził całkowity roz-

kład estru. Powyżej tej temperatury ustaje zupełnie wydzielanie się gazów, co świadczy o tym, że mrówczan glicerolu ulega w tych warunkach rozkładowi już w niższych temperaturach. Otrzymana frakcja I zawierała 54,7% alkoholu allilowego, czas potrzebny do jej oddestylowania wahał się w granicach 600—650 minut.

Do pozostałości destylacyjnej po jej ochłodzeniu do 100° wiano 26,1 kg kwasu mrówkowego i ogrzewano do 190° odbierając przedgon II, który zawierał 34,5% kwasu mrówkowego. Czas destylacji przedgonu II wynosił 145 minut. Frakcję II odbierano w granicach temperatur 190—230° w czasie destylacji, która trwała 470 minut. W tym etapie reakcji rozkład estru mrówkowego glicerolu był bardziej energiczny niż poprzednio, należy prowadzić go ostrożnie kierując się temperaturą na łapaczu oraz ilością gazów odlotowych. Otrzymana frakcja II zawierała 55,6% alkoholu allilowego.

III stadium reakcji

Po ochłodzeniu pozostałości destylacyjnej do około 100° wiano do reaktora nową porcję mieszaniny składającej się z 56 kg gliceryny i 26,1 kg kwasu mrówkowego i poddano ją destylacji w sposób opisany poprzednio. Otrzymano przedgon III zawierający 17,6% kwasu mrówkowego i frakcję III o zawartości 51,1% alkoholu allilowego.

Dodanie nowej porcji 26,1 kg kwasu mrówkowego do pozostałości destylacyjnej i ponowne jej przerobienie drogą destylacji daje przedgon IV i frakcję IV. Analogiczne powtórzenie procesu po dodaniu 19 kg kwasu mrówkowego daje przedgon V i frakcję V. Te ostatnie dwie frakcje surowego alkoholu allilowego były 52-procentowe.

Ogólny bilans poszczególnych etapów reakcji był następujący:

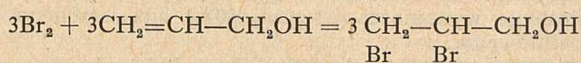
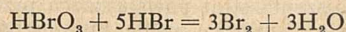
Stadium reakcji	Użyto		Otrzymano		
	gliceryny 85% kg	kwasu mrówkowego 80,4% kg	Przedgonów	Frakcji alkoholu allilowego kg	
			Nr	kg	
I.	56	52,2	I.	22,7	17,1
II.	56	71,2	II.	15,9	14,0
			III.	21,9	15,3
			IV.	14,4	14,2
			V.	10,5	9,7
Razem	112 kg	123,4 kg		85,4 kg	70,3 kg

Dla odkwaszenia połączonych frakcji (I—V) surowego alkoholu allilowego użyto 8,7 kg bezwodnego węgla potasowego. Otrzymano po destylacji 50,6 kg 71,1-procentowego alkoholu allilowego tj. 59,9% wydajności teoret. w przeliczeniu na bezwodny produkt.

Połączone przedgony w ilości 85,4 kg zawierały łącznie 20,14 kg kwasu mrówkowego. Zobojętniono je stałym węglanem sodowym i po krystalizacji z zagęszczonych roztworów otrzymano 27,5 kg 98,3-procentowego mrówczanu sodowego tj. 85,6% wydajności licząc na kwas zawarty w przedgonach. Użyty do zobojętniania węgiel potasowy regenerowano przez odparowanie alkalicznego roztworu do sucha i wyprażenie pozostałości. Z niej po ponownym rozpuszczeniu w wodzie i odsączeniu wydzielonego węgla otrzymano klarowny roztwór, który ponownie odparowano do suchości. W ten sposób odzyskano 7,0 kg węgla potasowego tj. 80,3% w stosunku do użytego do zobojętniania.

Stosowany w skali półtechnicznej sposób dodawania kwasu mrówkowego pozwala na oszczędzenie 4,8 kg kwasu mrówkowego na opisanym cyklu przerobowym w stosunku do opracowań laboratoryjnych przy tej samej średniej wydajności alkoholu allilowego.

Oznaczenie bromometryczne alkoholu allilowego opierało się na następujących równaniach:



1 ml 1 n roztworu bromianu sodowego odpowiada 0,17424 g alkoholu allilowego.

Odpowiednią naważkę (lub 1 ml badanego roztworu) rozcieńcza się wodą destylowaną do objętości 100 ml w kolbie stożkowej i dodaje się 10 ml wodnego roztworu azeotropowego bromowodoru. Otrzymany roztwór miareczkuje się natychmiast 1 n roztworem bromianu sodowego do powstania trwałego słomkowego zabarwienia roztworu. W czasie miareczkowania można dodać chloroformu pod koniec bromowania, co ułatwia uchwycenie końca bromowania, warstwa chloroformowa barwi się na trwały żółtawy kolor. Wyniki obliczono w ogólnie znany sposób.

Otrzymano 12.1.54

Краткое изложение

Исследованы возможности получения аллилового спирта в большом лабораторном и политехническом масштабе. Метод основан на термическом разложении сложного эфира муравьиной кислоты глицерола. После соответственной модификации можно этим методом временно пользоваться в производстве аллилового спирта, применяемого к синтезу лечебных средств.

Summary

The study of the possibility of preparing allyl alcohol from glycerol on laboratory and pilot plant scale has been described.

Dział analityczny

Oznaczanie benzenu, toluenu i ksylenów w ich mieszaninie

L. Grzelewski i S. Ciborowski

Zakład Syntezy Kontaktowej, IChO

547.532.04:547.533.04:547.534.2.04

Opracowano szybką i łatwą metodę ilościowego oznaczania benzenu, toluenu i ksylenów w ich mieszaninie za pomocą destylacji znormalizowanej. Zawartość poszczególnych składników określano z dokładnością do 0,4% na podstawie temperatury wrzenia badanej próbki w momencie odbioru 20 i 80 ml destylatu (cała próbka 100 ml) korzystając z opracowanych wykresów.

Praca niniejsza dotyczy ilościowego oznaczania benzenu, toluenu i ksylenów w mieszaninach zawierających nadmiar benzenu. Opracowana przez nas metoda analityczna jest szybka i łatwa w wykonaniu, nadaje się więc do celów ruchomych.

Analiza ilościowa mieszaniny węglowodorów opiera się przede wszystkim na metodach fizycznych i fizykochemicznych. Najprostsza w wykonaniu jest analiza mająca na celu oznaczenie ilościowe mieszanin zawierających węglowodór aromatyczny obok alifatycznych nasyconych lub nienasyconych. W tym przypadku można zastosować pomiar gęstości mieszaniny^{1,2)}, gdyż gęstość węglowodorów aromatycznych jest znacznie wyższa niż innych węglowodorów. Podobnie dobre wyniki dają też metody optyczne, jak: pomiar współczynnika załamania światła³⁾, pomiar dyspersji właściwej⁴⁾ oraz metody oparte na zjawiskach rozpuszczania⁵⁾ np. rozpuszczalność w H₂SO₄⁶⁾ punkt anilinowy^{7,8)}.

Analiza ilościowa mieszaniny samych węglowodorów aromatycznych natrafia na poważniejsze trudności.

Węglowodory aromatyczne pochodne benzenu nie dają się oznaczyć wymienionymi metodami, gdyż mierzone tu wielkości fizyczne są dla nich bardzo zbliżone. Analiza ich opiera się na metodach bardziej skomplikowanych. Jedną z nich jest oznaczenie kolorymetryczne⁹⁾, polegające na nitrowaniu mieszaniny węglowodorów, kondensacji otrzymanych nitro związków z n-butanonem, a następnie na fotometrowaniu otrzymanego zabarwienia. Metoda ta jest kłopotliwa w wykonaniu i długotrwała. Do oznaczania węglowodorów aromatycznych stosuje się też spektrometrię w nadfiolecie¹⁰⁾ i podczerwieni¹¹⁾ oraz spektrometrię ramanowską¹²⁾.

Analiza spektrometryczna jest niełatwa w wykonaniu, ale wymaga bardzo drogich przyrządów.

Wielkościami fizycznymi charakterystycznymi dla poszczególnych węglowodorów aromatycznych są ich temperatura krzepnięcia oraz temperatury wrzenia.

Benzen i jego pochodne metylowe (toluen, ksyleny) mają wyraźnie zróżnicowane temperatury krzepnięcia, ale analiza ich mieszanin na tej drodze byłaby bardzo trudna, gdyż war-

bed. The method based on thermal decomposition of glycerol formate after a suitable modification can be applied to prepare allyl alcohol for synthesising pharmaceuticals.

Literatura

1. Croll H. P. A., Hearne G., *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 1530 (1939) *Pat. amer.* 2077382; *Chem. Abstr.*, **31**, 3937 (1937) 2130084; *Chem. Abstr.*, **32**, 9096 (1938) 2321472; *Chem. Abstr.*, **37**, 6675 (1943)
2. *Pat. amer.* 2072016; *Chem. Abstr.*, **31**, 2612 (1937) 2318033; *Chem. Abstr.*, **37**, 5984 (1943)
3. McCullough R., Cortese F., *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 225 (1929)
4. Tollens B., *Ann.*, **156**, 151 (1870)
5. Chattaway F. D., *J. Chem. Soc.*, **107**, 407 (1915)
6. Tollens B., Henninger A., *Ann.*, **156**, 134 (1870) Chattaway F. D., *J. Chem. Soc.*, **105**, 151 (1914)
7. Delaby R., Dubois P., *Compt. rend.*, **187**, 949 (1928); **188**, 710 (1929)
8. *Organic Synth.*, Col. Vol. I., New York 1948
9. Kirk R. E., Othmer D. F., „*Encyclopedia of Chemical Technology*” New York 1947
10. *Preparatyka organiczna* (praca zbiorowa), Warszawa 1954.

tości tych temperatur nie wykazują regularnej zależności od ilości grup metylowych.

Temperatury wrzenia benzenu, toluenu i ksylenów zawarte są w granicach kilkudziesięciu stopni, przy czym wstępują one prawidłowo. Ciecze te mieszają się ze sobą w dowolnych stosunkach, otrzymane zaś roztwory nie tworzą azeotropów. Z powyższego widać, że ilościowe oznaczenie poszczególnych węglowodorów w mieszaninie można przeprowadzić rozdziałając dokładnie wszystkie składniki za pomocą destylacji frakcjonowanej.

Otrzymanie dobrych wyników analizy tą metodą wymaga zastosowania specjalnej kolumny destylacyjnej o możliwie dużej zdolności rozdzielczej. Destylację należy prowadzić jak najwolniej stosując duży stopień deflegmacji.

Z powyższego wynika, że najpoważniejszą wadą tego typu analizy jest jej długotrwałość, która powiększa się jeszcze, gdy jeden ze składników występuje w niewielkiej ilości, gdyż należy wtedy destylować odpowiednio dużą próbkę mieszaniny.

W praktyce przemysłowej oznaczanie mieszaniny węglowodorów aromatycznych (benzen, toluen, ksyleny) przeprowadza się zwykle za pomocą destylacji znormalizowanej. W literaturze spotykamy wiele opisów tego rodzaju metod analitycznych.

Należą do nich metoda Brücknera¹³⁾ oraz metoda B. V.¹⁴⁾ polegające na dokładnej destylacji badanej mieszaniny w znormalizowanej aparaturze zaopatrzonej w odpowiednio zbudowaną kolumnę destylacyjną. Stosowanie tych metod wymaga precyzyjnego odtworzenia konstrukcji aparatury oraz bardzo ścisłego przestrzegania odpowiednich warunków destylacji. Na podstawie długości poszczególnych odcinków krzywej destylacji można określić przybliżoną zawartość składników badanej mieszaniny. Analiza tą metodą jest trudna w wykonaniu i długotrwała. Oznaczanie węglowodorów aromatycznych za pomocą destylacji znormalizowanej można też przeprowadzić w inny sposób¹⁵⁾.

Próbkę badanej mieszaniny destyluje się na znormalizowanej kolumnie 12-półkowej, odbierając frakcje do 90°,

90—140°, 140—160°, i 160—190° oraz pozostałość powyżej 190°C. Frakcję do 90° bada się następnie destylując ją ponownie (100 ml) na znormalizowanej aparaturze destylacyjnej do momentu osiągnięcia temperatury 85°C. Znając objętość cieczy, która przedestylowała do tej temperatury, można za pomocą odpowiedniego wykresu określić zawartość toluenu w pobranej próbce frakcji. Zawartość benzenu oblicza się z różnicy. Dalej destyluje się w podobny sposób próbkę 100 ml frakcji 90—140°C. Objętość destylatu odczytuje się raz po dojściu do temperatury 105°, a następnie po osiągnięciu temperatury 116°C. Znając objętość destylatu w wymienionych momentach można określić w próbce zawartość benzenu i toluenu korzystając z odpowiedniego wykresu. Zawartość ksylenów otrzymujemy z różnicy.

Odnosnie frakcji 140—160° przyjmuje się, że zawiera ona ksyleny. Po dodaniu ilości ksylenów znalezionych we frakcji poprzedniej otrzymujemy całkowitą zawartość ksylenów w badanej próbce. Stosowalność używanych w metodzie wykresów jest ograniczona. W przypadku niewielkiej zawartości toluenu i ksylenów w mieszaninie należy dodać odpowiednio ilości tych składników i destylację wzorcową powtórzyć. Najpoważniejszą wadą powyższej metody jest jej długotrwałość. Niedogodna jest też konieczność posiadania dość dużej próbki badanej mieszaniny.

Łatwiejsza w wykonaniu i nieco szybsza jest metoda destylacji znormalizowanej opisana w literaturze radzieckiej¹⁶⁾. W specjalnej aparaturze destyluje się 150 ml badanej mieszaniny odbierając frakcje dwuskładnikowe: benzen — toluen (79—112°C) oraz toluen — ksyleny (112—141°C). Wydzielone frakcje bada się następnie destylując 30 ml każdej z nich w drugiej precyzyjniejszej aparaturze destylacyjnej. W czasie destylacji oznacza się jak najdokładniej temperaturę wrzenia w momencie oddestylowania 50% (15 ml) badanej próbki. Na podstawie tak oznaczonych temperatur wrzenia obu frakcji określa się korzystając z odpowiednich tablic zawartość procentową poszczególnych składników w mieszaninie.

Metoda powyższa jest znacznie wygodniejsza od poprzednich i daje dobre wyniki. Pomimo to jednak nie mogła być ona zastosowana do naszych prac. Konieczność przeanalizowania kilkunastu próbek dziennie wymagała opracowania metody jeszcze szybszej i prostszej w wykonaniu.

W czasie opracowywania niżej opisanej metody opublikowana została przez S. Kistorz¹⁷⁾ graficzna metoda oznaczania toluenu w mieszaninie z benzenem. Wymieniona praca dotyczy tylko mieszanin dwuskładnikowych benzen — toluen, przy czym zawartość toluenu wynosi od 1 do 10% obj. Analiza polega tu na wykonaniu normalnej destylacji próbki (100 ml) w aparaturze Kraemera — Spilkera. Oznaczywszy temperaturę wrzenia badanej cieczy w chwili odbioru 80 ml destylatu określa się korzystając z odpowiedniego wykresu zawartość procentową toluenu w badanej próbce. Oznaczenie to posiada zdaniem autora znaczenie orientacyjne.

Opracowana przez nas metoda analityczna polega również na znormalizowanej destylacji badanej próbki. Jest ona prosta i szybka, gdyż na podstawie jednej destylacji przeprowadzonej w aparaturze bardzo podobnej do zestawu Kraemera — Spilkera oznacza się odrazu wszystkie trzy składniki badanej mieszaniny.

Metoda nasza dotyczy układów ciekłych benzen — toluen — ksyleny, w których głównym składnikiem jest benzen. Zawartość toluenu i ksylenów (sumarycznie) waha się w granicach od 0 do 18% objętościowo. Nie jest wykluczone, że ten sam sposób postępowania można zastosować również dla większych zawartości procentowych toluenu i ksylenów, ale mieszaniki takie nie były badane, gdyż metodą naszą dostosowywaliśmy do realnych potrzeb opracowywanego tematu technologicznego.

Część doświadczalna

Pracę rozpoczęto od przygotowania mieszanek wzorcowych zawierających znaną, ściśle określoną ilość benzenu i toluenu oraz benzen toluenu i ksylenów.

Do sporządzenia tych mieszanek użyto następujących odczynników:

- 1) Benzenu czystego o temperaturze wrzenia $80,05 \pm 0,02^\circ\text{C}$,
- 2) Toluenu czystego o temperaturze wrzenia $110,64 \pm 0,02^\circ\text{C}$,
- 3) Frakcji ksylenowej, wrzącej w granicach 137,0 do $145,0^\circ\text{C}$. Frakcji tej, zawierającej wszystkie trzy izomery, używano do przygotowywania mieszanek jako jednego składnika zwanego ogólnie ksylenami.

Z odczynników tych przygotowywano mieszaniki w próbkach po 100,0 ml przez odmierzenie ilości poszczególnych cieczy za pomocą biurety z podziałką co 0,1 ml. Odmierzoną ciecz wylewano z biurety bezpośrednio do kolbki destylacyjnej na 150 ml. Tak przygotowane próbki destylowane były w aparaturze, która jest w budowie swojej bardzo zbliżona do zestawu Kraemera — Spilkera, najczęściej stosowanego przy destylacjach znormalizowanych^{13, 16, 18)}.

W naszym przypadku wprowadzone zostały niżej podane zmiany.

- 1) Zastosowano krótszą chłodnicę Liebiga (długość płaszcza — 300 mm),
- 2) Jako odbieralnika użyto biurety o pojemności 100 ml z podziałką co 0,1 ml. Zastosowanie biurety zamiast normalnie używanego cylindra miarowego spowodowane było wymaganiami metody, aby odczyt ilości odebranego w danym momencie destylatu był jak najdokładniejszy.
- 3) Zastosowano termometr rtęciowy o zakresie od 74° do 101°C z podziałką co $0,1^\circ$, dzięki czemu uzyskano wymaganą w tej analizie dokładność odczytu temperatury.

Dokładne wymiary pozostałych części zestawu można znaleźć w odpowiedniej literaturze^{13, 16, 18)}.

Celem uniezależnienia się od wpływu temperatury otoczenia na przebieg destylacji owinięto odkrytą część kolbki oraz całą nasadkę szklaną dość grubą warstwą sznura azbestowego.

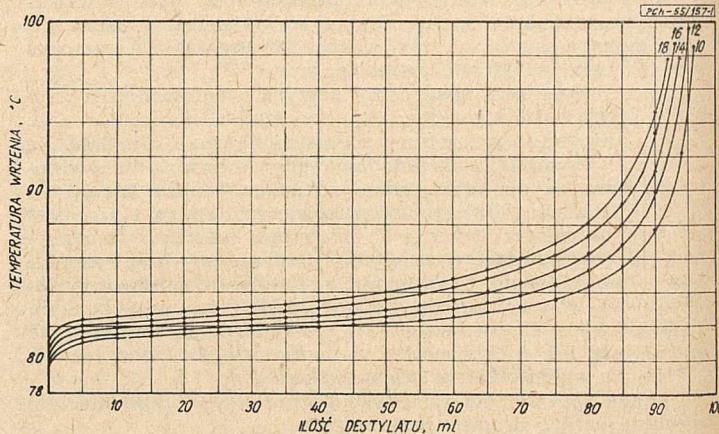
W tak zmontowanej aparaturze przeprowadzano destylację mieszanek wzorcowych. Do suchej kolbki wlewano 100,0 ml badanej mieszaniki, nakładano nasadkę (szlif) z termometrem, podstawiano palnik i rozpoczynano destylację. Szybkość destylacji regulowano wysokością płomienia gazowego. W tym celu na rurkę kauczukową doprowadzającą gaz do palnika nałożono ściskacz śrubowy, pozwalający na precyzyjną regulację płomienia. Szybkość destylacji ustalono na 3 ml na minutę.

Przez cały czas trwania destylacji odczytywano jak najdokładniej temperaturę wrzenia oraz objętość cieczy, która przedestylowała do tej temperatury.

Aby odczytane temperatury wrzenia różnych mieszanek mogły być porównywalne sprowadzono je każdorazowo do wartości odpowiadających ciśnieniu normalnemu (760 mm Hg, po zredukowaniu stanu barometru do 0°C). Ponieważ głównym składnikiem destylatu był benzen, stosowano poprawkę dla benzenu, której dokładną wartość znajdowano każdorazowo, korzystając z wykresu sporządzonego na podstawie danych z literatury¹⁵⁾. Wartość tej poprawki wynosi przeciętnie ok. $0,05^\circ/\text{mm Hg}$.

Ponadto wprowadzano poprawkę na wystający z kolbki słupek rtęci termometru.¹⁶⁾

Poprawka ta w naszym przypadku wahała się w granicach od 0,04 do $0,16^\circ\text{C}$. W opisany wyżej sposób przedestylowano przede wszystkim szereg próbek zawierających benzen z różną domieszką toluenu. Wyniki destylacji kilku takich próbek, przedstawione w postaci krzywych, podano na wspólnym wykresie (rys. 1).



Rys. 1 — Krzywe destylacji roztworów toluenu w benzenie

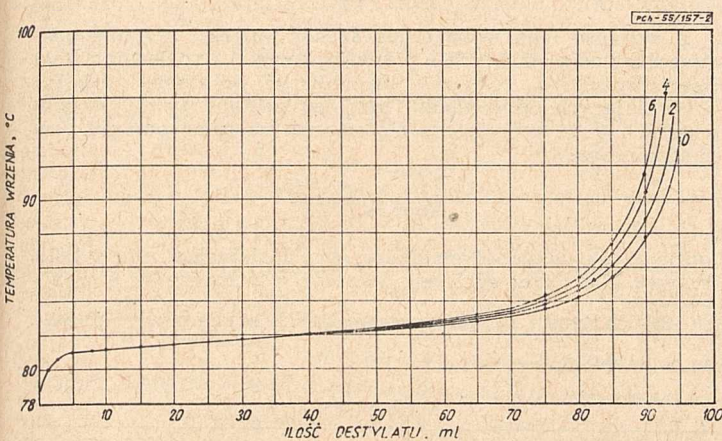
Na wykresie tym widzimy pięć regularnych, biegnących prawie równolegle krzywych otrzymanych z destylacji mieszanek o zawartości od 10 do 18% toluenu w benzenie. Odstęp między krzywymi są w przybliżeniu jednakowe, co wiąże

się z jednakowymi różnicami w zawartości toluenu ($\Delta V = 2\%$) w mieszkach przez te krzywe reprezentowanych. Stąd wniosek, że odstęp między krzywymi zależy od składu mieszanki i są proporcjonalne do procentowej zawartości toluenu w danej próbce. Już na podstawie tego faktu można opracować dość dokładną metodę oznaczania składu ilościowego mieszanin dwuskładnikowych benzen — toluen, jak to zostało zrobione we wspomnianej wyżej pracy S. Kistorz¹⁷⁾.

Celem jednak naszej pracy było znalezienie metody badania mieszanin zawierających jeszcze trzeci „składnik”, tzn. mieszaninę o-, m- i p-ksylenów.

W tym celu zbadano następnie szereg próbek o jednakowej sumarycznej zawartości toluenu i ksylenów ($t + k$) różniących się między sobą tylko stosunkiem ilościowym tych dwóch składników $\left(\frac{t}{k}\right)$. Otrzymano nowe krzywe destylacji, z których cztery widzimy zestawione na wspólnym wykresie (rys. 2).

Krzywe podane na rys. 2 odpowiadają mieszkom zawierającym 90% benzenu, oraz 10% toluenu i ksylenów ($t + k$), przy czym zawartość ksylenów wynosi kolejno 0, 2, 4, 6%.



Rys. 2 — Krzywe destylacji roztworów toluenu i ksylenów w benzenu

Wszystkie krzywe posiadają początkowo bieg zupełnie zgodny, tzn. nakładają się na siebie, a dopiero w dalszych etapach zaczynają się rozchodzić, przy czym odstęp między nimi przez cały czas wzrasta.

Właśnie na tych dalszych etapach zaznacza się wpływ zawartości ksylenów w badanych mieszkach. Odcinek początkowy jest wyraźnie niezależny od obecności ksylenów, gdyż przebiega tak, jakby całe 10% stanowił sam toluen (krzywa 0 odpowiada mieszk bez ksylenów).

Z tego faktu wynika, że na podstawie przebiegu krzywej destylacji w jej części początkowej można wnioskować o sumarycznej zawartości toluenu i ksylenów ($t + k$) w badanej próbce.

Obserwując końcowe odcinki krzywych zauważymy, że ich intensywność wznoszenia się jest z kolei ściśle uzależniona od stosunku ilościowego toluenu do ksylenów $\left(\frac{t}{k}\right)$ w danej mieszk, gdyż odpowiednia krzywa tym szybciej się wznosi, im niższy jest ten stosunek. Stąd wniosek, że badając odpowiednio końcowy odcinek krzywej destylacji możemy oznaczyć wartość liczbową tego stosunku $\left(\frac{t}{k}\right)$.

Reasumując powyższe możemy stwierdzić, że mając nieznaną mieszaninę benzenu, toluenu i ksylenów można określić zawartość procentową poszczególnych składników, poddając tę mieszaninę destylacji i analizując następnie odpowiednio otrzymane krzywe destylacji. Analiza taka może być przeprowadzona w różny sposób.

Jedną z metod postępowania byłoby przygotowanie całego szeregu wykresów wzorcowych, tzn. wykresów destylacji mieszanek o znanym składzie ilościowym.

W ten sposób analiza nieznanego mieszaniny polegałaby na jej przedestylowaniu, wykonaniu wykresu destylacji, a następnie znalezieniu wykresu wzorcowego, który możliwie dokładnie nakładałby się na wykres badany.

Stosowanie takiego sposobu jest niewygodne, przede wszystkim zaś wymaga posiadania bardzo dużej ilości wykresów

wzorcowych, gdyż w przeciwnym przypadku oznaczenia mogły być bardzo niedokładne. Na podstawie wymienionych już wyników obserwacji wykresów 1 i 2 opracowaliśmy lepszą i łatwiejszą metodę postępowania.

Dotychczas badaną mieszaninę charakteryzował całkowity przebieg krzywej destylacji próbki. Obecnie analizę próbki sprowadziliśmy do ścisłego wyznaczenia tylko dwóch punktów tej krzywej.

Przed wszystkim ustalono, który z punktów danej krzywej destylacji będzie najlepszym wskaźnikiem sumarycznej zawartości toluenu i ksylenów w badanej mieszk. Punkt taki znajduje się na początkowym odcinku krzywej, gdyż położenie tego odcinka zależy tylko od sumy ($t + k$), nie zależy zaś od stosunku $\left(\frac{t}{k}\right)$. Temperatury wrzenia pierwszych kilku mililitrów destylatu nie mogą być miarodajne, gdyż zależą one od warunków w jakich prowadzona jest destylacja. Z powyższego wynika, że dobrymi wskaźnikami mogą tu być temperatury wrzenia w momencie odbioru 10, 15 a nawet 20 ml destylatu, ponieważ punkty te są prawie identyczne dla różnych $\frac{t}{k}$ (wykres na rys. 2).

Ustalono, że sumaryczną zawartość toluenu i ksylenów ($t + k$) w ich mieszkaniu z benzenem najlepiej można oznaczyć na podstawie temperatury wrzenia wskazywanej przez termometr w momencie oddestylowania 20 ml cieczy.

O wyborze tego punktu zdecydowały m. in. względy praktyczne. Próbkę węglowodorów, które miały być badane niniejszą metodą, zawierała niewielką ilość rozpuszczonej wody. Woda i benzen tworzą jak wiadomo azeotrop o temperaturze wrzenia 69,25°C, wobec czego z omawianej mieszaniny będą destylowały jako pierwsze. Cała ilość wody znajduje się już w pierwszych kilku mililitrach destylatu, więc po odebraniu 20 ml cieczy mamy już pewność zupełnego odwodnienia mieszaniny.

Poszukując punktu, który najlepiej określałby stosunek ilościowy toluenu do ksylenów w danej próbce, należy wziąć pod uwagę końcowy odcinek krzywej destylacji. Im dalej będzie leżał wybrany punkt, tym dokładniejsze będzie oznaczenie, gdyż odległości między krzywymi, jak to widać z wykresu na rys. 2, są coraz większe. Zdecydowano, że najlepszym dla wymienionych celów będzie punkt odpowiadający temperaturze wrzenia badanej mieszaniny w momencie odebrania 80 ml destylatu. Za wyborem tego punktu (t_{80}) przemawiały liczne względy. W końcowym etapie destylacji badanej próbki niewielkie ilości oddestylowanej cieczy powodują bardzo duże przyrosty temperatury wrzenia. Ten stan rzeczy powoduje coraz większe niedokładności w odczycie temperatury dla danej ilości destylatu, a tym samym zwiększa błąd doświadczenia.

Przy odbiorze 80 ml destylatu błąd popełniany jest jeszcze niewielki. Drugą przyczyną wyboru tego punktu było, jak już wspomniano, że niniejsza metoda przeznaczona była dla celów praktycznych. Próbkę, które miały być przez nas tym sposobem badane, zawierały często niewielkie ilości jeszcze wyżej metylowanych pochodnych benzenu. Okazało się, że obecność ich w badanej mieszkaniu wpływa decydująco jedynie na przebieg najbardziej końcowego etapu destylacji, wcześniejsze zaś etapy przebiegają tak, jakby badana próbka zawierała zamiast tych wyższych węglowodorów taką samą objętość ksylenów. Stwierdzono, że wpływ obecności wyższych węglowodorów zaznacza się zawsze powyżej punktu t_{80} .

Z przytoczonych wyżej rozważań wynika, że omawiane oznaczenia można przeprowadzić już na podstawie dwóch temperatur wrzenia t_{20} i t_{80} , niepotrzebna jest więc znajomość całego przebiegu krzywej destylacji. Celem wyznaczenia tych punktów wykonano w dalszym ciągu około 100 destylacji wzorcowych. Sporządzono mieszaniki o ściśle określonym składzie różniące się zawartością poszczególnych składników. Zawierały one oprócz benzenu kolejno od 1 do 18% objętościowego toluenu i ksylenów (sumarycznie), przy czym stosunek tych dwóch składników wynosił: 0,5; 1; 2; 3; 4; 5.

Próbkę 100,0 ml danej mieszanki destylowano w opisany sposób oznaczając jak najdokładniej temperatury wrzenia w momencie odbioru 20 ml (t_{20}) oraz 80 ml (t_{80}) destylatu. Temperatury t_{20} powinny być w myśl założeń identyczne dla wzorców o jednakowej sumarycznej zawartości toluenu i ksylenów, pomimo różnego stosunku ilościowego tych składników. W tabeli 1 podane są przykładowo temperatury wrzenia t_{20} dla

mieszanek zawierających 84% benzenu oraz 16% toluenu i ksilenów w różnych stosunkach ilościowych $\left(\frac{t}{k}\right)$.

Tabela 1

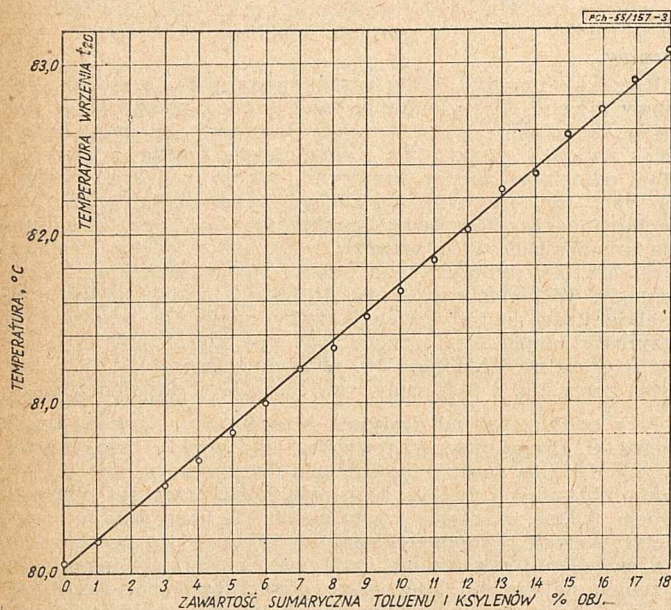
t/k	0,5	1	2	3	4	5	średnio
t_{20}	82,68	82,73	82,70	82,75	82,71	82,71	82,71

Rozbieżności otrzymanych wyników zawarte są w granicach błędu doświadczenia. Wyniki pomiarów temperatury t_{20} dla różnych zawartości sumarycznych toluenu i ksilenów podane są w tabeli 2. Do tabeli tej wpisano wartości średnie, z których każda otrzymana została jak w tabeli 1 z sześciu destylacji mieszanek o różnym stosunku $\frac{t}{k}$.

Tabela 2

$t+k$	t_{20}	$t+k$	t_{20}	$t+k$	t_{20}	$t+k$	t_{20}
0	80,05	5	80,82	10	81,65	15	82,59
1	80,18	6	81,00	11	81,83	16	82,71
2	80,36	7	81,20	12	82,02	17	82,88
3	80,52	8	81,32	13	82,25	18	83,06
4	80,66	9	81,50	14	82,34		

Na podstawie podanych w tabeli 2 wyników sporządzono wykres (rys. 3).



Rys. 3 — Zależność temperatury wrzenia (t_{20}) mieszanek od sumarycznej zawartości toluenu i ksilenów w benzenie

Na osi rzędnych wykresu (rys. 3) odłożono temperatury wrzenia t_{20} , a na osi odciętych procentową sumaryczną zawartość toluenu i ksilenów w mieszaninie. Na podanym odcinku wykres ten jest w przybliżeniu linią prostą. Odchylenia niektórych punktów (wartości średnich) zawarte są w granicach błędu doświadczenia. Z wykresu tego wynika, że znając temperaturę wrzenia mieszaniny w momencie oddestylowania 20 ml cieczy możemy z dość dobrą dokładnością oznaczyć sumaryczną zawartość w niej toluenu i ksilenów. Sądząc po odchyleniach punktów od prostej, dokładność tego oznaczenia winna wynosić $\pm 0,2\%$, przy czym jednak należy pamiętać, że są to odchylenia wartości średnich otrzymanych z kilku pomiarów.

Destylując mieszanki wzorcowe oznaczano też każdorazowo temperaturę wrzenia w momencie odbioru 80 ml destylatu. Aby jednak uzyskać całkowitą pewność odnośnie znalezionej wartości, należałoby każde oznaczenie powtórzyć kilkakrotnie, a następnie obliczyć wartość średnią.

Postępowanie takie byłoby związane z bardzo dużą pracą. Każda z wartości temperatur t_{20} podana została na podstawie sześciu analogicznych pomiarów. Chcąc uzyskać taką samą dokładność oznaczenia temperatury t_{80} należałoby wykonać około 500 dodatkowych destylacji wzorcowych. Aby uniknąć tej poważnej pracy rozwiązano zagadnienie inaczej.

Na podstawie posiadanych wyników doświadczeń sporządzono wykres prowizoryczny, w którym na osi rzędnych odłożono temperaturę t_{80} , a na osi odciętych stosunki ilościowe toluenu do ksilenów.

Wykres ten wykonano w celu ustalenia przybliżonego położenia i kształtu krzywych. Był on podobny do wykresu na rys. 4. Otrzymano 18 krzywych, z których każda reprezentowała próbki o jednakowej sumarycznej zawartości toluenu i ksilenów, a różnym stosunku ilościowym tych składników. Obserwując otrzymany wykres zauważono, że w miarę posuwania się z dołu ku górze wzdłuż danej odciętej odległości pomiędzy krzywymi wyraźnie wzrastają, przy czym wzrost ten wykazuje pewną regularność. Okazało się, że mamy tu do czynienia z postępem geometrycznym o wyrazie ogólnym:

$$a_n = a_1 q^{n-1}$$

Z wykresu tego wyznaczono szereg wartości a_1 (odległości pomiędzy osią odciętych a pierwszą krzywą) i znaleziono stały współczynnik q , co pozwoliło obliczyć położenie punktów, wytyczających już dokładnie przebieg każdej krzywej. W obliczeniach tych posługiwano się wzorem na sumę postępu geometrycznego:

$$S_n = a_1 \frac{q^n - 1}{q - 1}$$

gdzie S_n — odległość pomiędzy osią odciętych a n -tą z kolei krzywą (dla danej odciętej). Wartość współczynnika q wynosi 1,03. Wartości a_1 dla poszczególnych stosunków $\frac{t}{k}$ podane są w tabeli 3.

Tabela 3

$\frac{t}{k}$	0,5	1	2	3	4	5
$a_1(^{\circ}\text{C})$	0,560	0,525	0,472	0,445	0,430	0,420

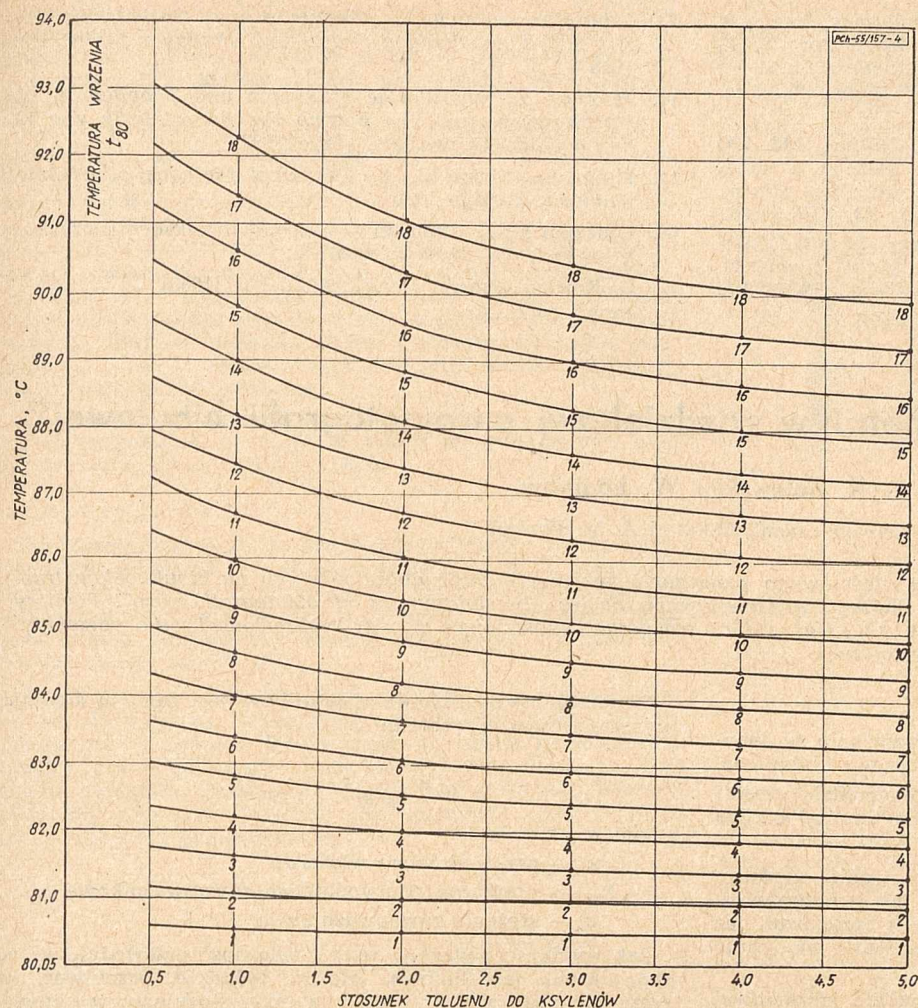
Na podstawie tak znalezionych wartości sporządzono wykres podany na rys. 4.

Na wykresie tym liczby umieszczone przy krzywych oznaczają sumaryczną zawartość procentową toluenu i ksilenów.

Temperatury wrzenia t_{80} , odczytane z wykresu, zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Suma $t+k$	Stosunki ilościowe t/k :					
	0,5	1	2	3	4	5
1	80,62	80,56	80,53	80,50	80,48	80,47
2	81,18	81,10	81,00	80,95	80,92	80,90
3	81,77	81,65	81,52	81,42	81,37	81,35
4	82,37	82,22	82,02	81,90	81,84	81,80
5	83,03	82,85	82,55	82,42	82,33	82,27
6	83,65	83,42	83,10	82,90	82,83	82,76
7	84,32	84,05	83,65	83,45	83,34	83,27
8	85,00	84,68	84,23	84,00	83,85	83,80
9	85,68	85,40	84,85	84,56	84,40	84,30
10	86,43	86,02	85,45	85,15	84,96	84,88
11	87,17	86,73	86,10	85,75	85,54	85,40
12	87,95	87,46	86,75	86,38	86,13	86,05
13	88,75	88,20	87,40	87,02	86,75	86,63
14	89,58	88,97	88,10	87,65	87,37	87,25
15	90,42	89,77	88,82	88,33	88,02	87,85
16	91,30	90,58	89,55	89,02	88,70	88,52
17	92,18	91,40	90,32	89,70	89,38	89,20
18	93,10	92,27	91,07	90,45	90,08	89,90



Rys. 4 — Zależność temperatury wrzenia (t_{80}) roztworów toluenu i ksylenów w benzynie od stosunku ilościowego tych składników, dla różnej zawartości sumarycznej

Temperatury wyznaczone doświadczalnie częstokroć odbiegały od podanych w tabeli. Zjawisko to jest jednak zrozumiałe, jeśli wziąć pod uwagę wspomniany już fakt wyznaczenia każdej wartości t_{80} na podstawie jednego zaledwie doświadczenia. Szybkie wzrastanie temperatury wrzenia w końcowym etapie destylacji może spowodować popełnienie błędu przy odczytywaniu tej temperatury na termometrze.

Wielkość tego błędu uzależniona jest od sprawności odczytującego.

Obserwując krzywe przedstawione na wykresie (rys. 4) stwierdzimy, że gdy przechodzimy do coraz większych stosunków $\frac{t}{k}$, przyjmują one coraz wyraźniej postać linii prostych prawie równoległych do osi odciętych wykresu.

Wynikiem tego zrozumiałego zjawiska jest fakt, że wyznaczenie za pomocą tego wykresu stosunku ilościowego toluenu do ksylenów, dla większych wartości tego stosunku obarczone będzie poważniejszym błędem.

Znając dokładnie skład ilościowy destylowanych próbek, oznaczono je w oparciu o wyniki destylacji (t_{20} i t_{80}) za pomocą wykresów podanych na rys. 3 i 4 celem praktycznego zorientowania się w wielkości popełnionego przy oznaczeniach tą metodą błędu. Okazało się, że dla 50 próbek spośród 64 badanych wartość średnia popełnionego błędu zawarta była w granicach $\pm 0,33\%$ toluenu lub ksylenów w stosunku do całej próbki. Fakt ten pozwala sądzić, że wykres i odczytana z niego tabela 4 zawierają w przybliżeniu poprawne wartości t_{80} .

Dla wyższych stosunków $\frac{t}{k}$ znaleziony tą metodą błąd oznaczenia posiadał zgodnie z przewidywaniami wartości większe. Wobec powyższego jednak należy zastrzec, że w tych zakre-

sach ($\frac{t}{k} = 4,5$) wykres nasz może mieć znaczenie raczej orientacyjne.

Wykonanie oznaczenia

Próbkę 100 ml destylujemy odczytując jak najdokładniej temperatury t_{20} i t_{80} . Znając wartość temperatury wrzenia t_{20} , oznaczamy za pomocą wykresu (rys. 3) sumaryczną zawartość procentową toluenu i ksylenów w próbce. Następnie na osi rzędnych wykresu (rys. 4) odnajdujemy oznaczoną doświadczalnie temperaturę t_{80} i szukamy punktu przecięcia się linii poziomej wyznaczonej przez tę temperaturę z krzywą odpowiadającą oznaczonej poprzednio sumie ($t + k$). Przechodząc od znalezionej punktu pionowo w dół odczytujemy na osi odciętych wartość liczbową stosunku toluenu do ksylenów ($\frac{t}{k}$) w badanej próbce. Znając obecnie sumaryczną zawartość $t + k$ oraz stosunek $\frac{t}{k}$ obliczamy zawartość procentową poszczególnych składników, tzn. benzenu, toluenu i ksylenów w mieszaninie.

Wnioski

Opisana wyżej metoda spełnia wszystkie warunki wymagane dla analiz ruchowych. Czas trwania analizy jest krótki, gdyż łącznie z obliczeniem wyników nie przekracza 35 minut. Dokładność oznaczeń wynosi $\pm 0,4\%$ jest więc dla celów ruchowych wystarczająca. Metoda nie wymaga żadnej nowej aparatury. Analizy może wykonywać każdy laborant, gdyż polegają one na prostej destylacji. Każdorazowego obliczania poprawek oraz ostatecznych wyników można uniknąć, stosując odpowiednio zestawione tabele robocze.

Otrzymano 27.XII.54

Краткое изложение

Разработан скорый и несложный метод количественного определения бензола, толуола и ксилолов в их смеси при помощи стандартной дистилляции. Содержание отдельных компонентов с точностью до 0,4% определяется на основании разработанных графиков измерением температуры кипения исследуемой пробы в моменте приёмки 20 и 80 мг дистиллята (проба содержит полностью 100 мг).

Summary

A quick and simple method of quantitative determining benzene, toluene and xylenes in their mixture by standard distillation has been worked out. The content of individual components has been determined with accuracy to 0.4% on the basis of the boiling temperature of the sample while collecting 20 and 80 ml of distillate (the whole sample being 100 ml) by using the diagrams obtained.

Literatura

1. Tiliczeew M. D., Masina M. P., *Neft. Choz.*, (1932), nr 6, 331, nr 8, 91
2. D. 891—46T. *ASTM Standards*, 1949, P. 5, 1319
3. Hoyte W. N., *J. Inst. Petr. Techn.*, 11, 76 (1925)
4. Gooding R. M., Adams N. G., Rall H. T., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18, 2 (1946)
5. D. 817—46T. *ASTM Standards*, 1949, P. 5, 1037; D. 1019—49T. *ASTM Standards*, 1949, P. 5, 1186
6. Kattwinkel R., *Brennstoffchem.*, 8, 353 (1927)
7. Czernożukow H. I., Obriadczikow S. N., *Chimia niefti i nieftianych gazów*, Moskwa-Leningrad 1946
8. Rybak B. M., *Analiz nefti i nefteproduktow*, Baku-Leningrad 1948

9. Fabre R., Truchant R., Peron M., *Ann. pharmac. franç.*, **8**, 613 (1950); Janowsky J. V., *Ber.*, **24**, 971 (1891); Dolin B. H., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **15**, 242 (1943); Baernstein H. P., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **15**, 251 (1943); Fabre R., *Ann. pharmac. franç.*, **2**, 108 (1944)
10. Weizmann Ch., Henri V., Bergmann E., *Nature*, **146**, 230 (1946); D. 1017—49T. *ASTM Standards*, 1949, P. 5, 1174; Williams R. B., Hastings S. H., Anderson J. A., *Anal. Chem.*, **24**, 1911 (1952); Kinder J. F., *Anal. Chem.*, **23**, 1379 (1951)
11. Mc Murry H. L., Thornton V., *Anal. Chem.*, **24**, 318 (1952); Young C. W., Du Vall R. B., Wright N., *Anal. Chem.*, **23**, 709 (1951); Phyller E. K., *Trans. Faraday Soc.*, (1950), 100
12. Mierzecki R., *Przem. Chem.*, **10**(33), 146 (1954)
13. *Laboratoriumsbuch für Gaswerke und Gasbetriebe aller Art. I. Untersuchungen fester und flüssiger Stoffe*, Hale 1948
14. Jenkner A., *Analitische Methoden und Tabellen für die Überwachung und den Betrieb der Benzolfabrik von Kokereien und Gaswerken*, Halle 1937
15. Lunge G., Keane C. A., *Technical Methods of Chemical Analysis*, London 1940
16. Gluzman Ł. D., Edelman I. I., *Kontrol koksochemicznego produkcji*, Moskwa 1946
17. S. Kistorz, *Przem. Chem.*, **9**(32), 301 (1953)
18. GOST 2706—44

Zastosowanie konduktometrii w rozdzielczej chromatografii bibulowej*)

K. Bolewski i W. Łoginow

Zakład Chemii Ogólnej A. M. Poznań

545.38.09:545.84

Opracowano konduktometryczną metodę ilościowego oznaczania substancji chromatografowanych na bibule. Skonstruowano do tego celu specjalny aparat, dla którego zaproponowano nazwę „konduktometru chromatograficznego”. Pomiary przeprowadzono dla różnych stężeń jonów Ni^{2+} , Cu^{2+} i Fe^{3+} osiągając zadowalające wyniki. Nakreślono krótko perspektywę zastosowania wymienionej metody analitycznej.

Wstęp

W ostatnim dziesięcioleciu szerokie zastosowanie w laboratoriach chemicznych znalazła chromatografia bibulowa.

Fakt ten tłumaczy się stosowaniem w tej metodzie prostej aparatury oraz możliwością przeprowadzenia analizy bardzo małych ilości substancji.

Chromatografia bibulowa znalazła zastosowanie zarówno do analizowania związków organicznych¹⁾ jak i nieorganicznych^{2, 3, 4)} F. H. Pollard i współpracownicy⁵⁾ opracowali już w 1951 roku systematyczny przebieg rozdzielania na bibule 22 pospolitszych kationów.

Oprócz wykorzystania chromatografii w analizie jakościowej opracowano szereg metod ilościowego oznaczania rozdzielanych na bibule substancji. Do metod tych zaliczymy:

1. Metodę pomiaru wielkości plam, opierającą się na liniowej zależności wielkości plam chromatograficznych od logarytmu stężenia. Według Fishera i współpracowników⁶⁾ dokładność tej metody jest niewielka — błąd sięga 10%.

2. Metodę fotometryczną opartą na pomiarze intensywności zabarwienia plam⁷⁾. Metoda ta nie jest zbyt dokładna — a jest kłopotliwa w realizacji.

3. Metodę wymywania rozdzielanych związków i oznaczania ich innymi metodami mikroanalitycznymi. Sposób ten daje dokładniejsze wyniki, jest jednak uciążliwy i wymaga dłuższego czasu do przeprowadzenia analizy.

4. Metodę retencyjną⁷⁾, która ma zastosowanie w chromatografii aminokwasów. Metoda ta nie jest szybka ani dokładna, błędy sięgają 10%.

5. Metodę pomiaru intensywności promieniowania rozdzielonych substancji. Metoda ta ogranicza się jedynie do związków o określonej radioaktywności.

Stosowane dotychczas metody nie zawsze zdawały egzamin pod względem dokładności, szybkości przeprowadzenia analizy oraz przydatności do analiz większej grupy związków.

Poszukiwania dostatecznie czulej, zapewniającej możliwie dokładniejsze niż dotąd wyniki metody analizy chromatografowanych na bibule substancji, naprowadziły K. Bolewskiego na pomysł wykorzystania w chromatografii przewodnictwa elektrycznego rozdzielanych związków. Możliwość praktycznej realizacji tego pomysłu zbadano oraz zastosowano go do ilościowego oznaczania Ni^{2+} , Cu^{2+} i Fe^{3+} przy współpracy drugiego z autorów. Pracę tę wykonano w Zakładzie Chemii Ogólnej A. M. w Poznaniu pod kierownictwem prof. dr St. Raszejowej.

*) Praca niniejsza była referowana na posiedzeniach naukowych Zakładu Chemii Ogólnej A. M. w Poznaniu w czerwcu i listopadzie 1954 r.

Przewodnictwo właściwe elektrolitów jest funkcją stężenia, wyrazić je można wzorem:

$$\kappa = \frac{\lambda_{\infty}}{1000} c - \frac{a}{1000} c^{\frac{3}{4}}$$

gdzie: a — stała

κ — przewodnictwo właściwe

λ_{∞} — graniczne przewodnictwo równoważnikowe

c — stężenie równoważnikowe

Jak wynika z podanego wzoru, zależność przewodnictwa od stężenia nie jest liniowa. Można jednakże oczekiwać, że szczególnie dla małych stężeń (a takie stosujemy w chromatografii) da się dobrać odpowiednio małe zakresy stężenia, w których zależność ta wyrazi się praktycznie liniowo.

Celem naszym było opracowanie możliwie dokładnej i szybkiej metody ilościowego oznaczania rozdzielonych na bibule substancji, która nie wymagałaby skomplikowanej aparatury. Oprócz zbadania możliwości zastosowania metody do oznaczeń ilościowych starano się również zbadać przydatność pomiarów przewodnictwa dla oznaczeń jakościowych. Należało bowiem oczekiwać, że rozdzielone na bibule substancje będą dawały różne przewodnictwo. Dzięki możliwości konduktometrycznego oznaczania położenia plam na chromatogramach można by uniknąć konieczności ich wywoływania — szczególnie wtedy, gdy chromatografujemy mieszaninę o nieznanym składzie i nieznanym jest odczynnik, z którym wszystkie składniki mieszaniny dawałyby barwne połączenia.

W grudniu 1954 roku została ogłoszona praca G. De Vriesa i Van Dalena⁸⁾ dotycząca amperometrycznego wykrywania plam chromatograficznych Li, Na i K na bibule. Autorzy ci określili granice wykrywalności jednego z jonów obok drugich wziętych w różnych ilościach. Stosowali oni aparaturę, której zasadniczą częścią były dwa walce. Pomiędzy tymi walcami przesuwiał się ze stałą prędkością wysuszony pasek chromatogramu. Walce połączone były z biegunami prądu stałego. Zmiany natężenia prądu odczytywano w równych odstępach czasu przy pomocy galvanometru zwierciadłowego. Zastosowanie w opisanym aparacie prądu stałego uniemożliwiało oczywiście przeprowadzanie oznaczeń ilościowych.

Część doświadczalna

a. Chromatografia

Do pierwszych badań nad zastosowaniem pomiarów przewodnictwa w chromatografii bibulowej użyto soli żelaza, niklu i miedzi, tj. metali mających poważne zastosowanie przemysłowe.

Kationy Ni^{2+} , Cu^{2+} i Fe^{3+} rozdzielano metodą wstępującą na bibule Whatman Nr 4. Bibulę przygotowywano uprzednio przez wymycie rozcieńczonym kwasem solnym i staranie

przepłukanie wodą destylowaną. Po wysuszeniu w temperaturze 40°C cięto ją na paski o wymiarach 2 × 30 cm. Najlepsze rozdzielanie uzyskano stosując roztwór eluujący o składzie: 20% kwasu solnego ($d = 1,19$), 20% acetonu, 60% butanolu.

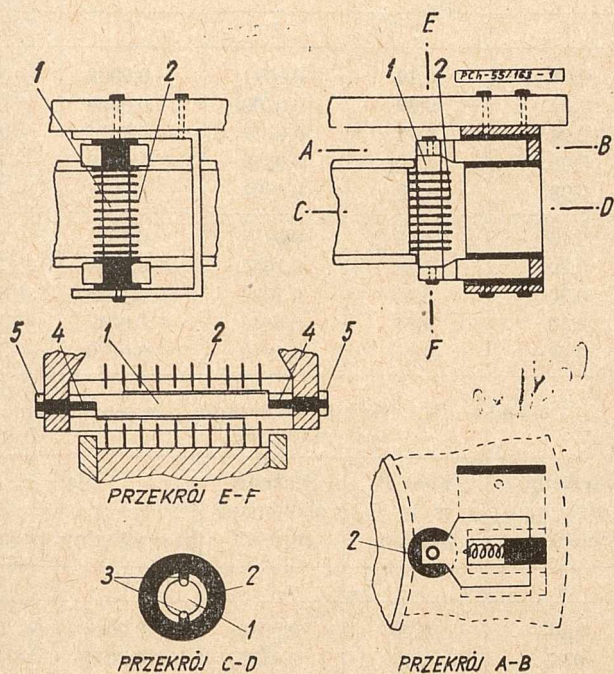
Roztwory chlorków Ni^{2+} , Cu^{2+} i Fe^{3+} nakraplano mikropipetką dającą krople o pojemności 0,01 ml. Dla każdej mieszaniny kationów Ni^{2+} , Cu^{2+} i Fe^{3+} rozwijano w identycznych warunkach dwa chromatogramy, z których jeden dla porównania z wynikami konduktometrycznymi wywoływano. Plamy Ni^{2+} i Cu^{2+} wywoływano przez natryskiwanie 0,2% alkoholowym roztworem rubeanowodoru i działanie parami amoniaku. Plamy Fe^{3+} wywoływano przez natryskiwanie roztworem przyrządzonym przez zmieszanie w stosunku 1 : 1 nasyconego roztworu wodnego rodanku amonu i acetonu. Dla niklu używano plamy barwy niebieskiej, dla miedzi oliwkowej a dla żelaza barwy czerwonej.

Chromatogramy przeznaczone dla pomiarów konduktometrycznych suszono w czasie 30 minut w temperaturze 30°C dla usunięcia eluatu (głównie HCl).

b. Aparatura

Dla przeprowadzenia oznaczeń konduktometrycznych skonstruowano przyrząd, dla którego proponuje się nazwę konduktometru chromatograficznego. Budowa przyrządu umożliwia przeprowadzanie pomiarów w stałej temperaturze oraz przy stałym zawilgoceniu bibuły, co stanowi warunek porównywalności wyników.

Konduktometr chromatograficzny składa się z umieszczonego na pionowej osi bębna służącego do zakładania pasków bibuły oraz elektrody. Górna część osi bębna przechodząca przez pokrywę przyrządu zaopatrzona jest w skalę, na której odczytujemy przesunięcia bibuły pod elektrodą. Bębniem obracamy przy pomocy korbki. Najważniejszą część przyrządu — elektrodę przedstawia rys. 1.



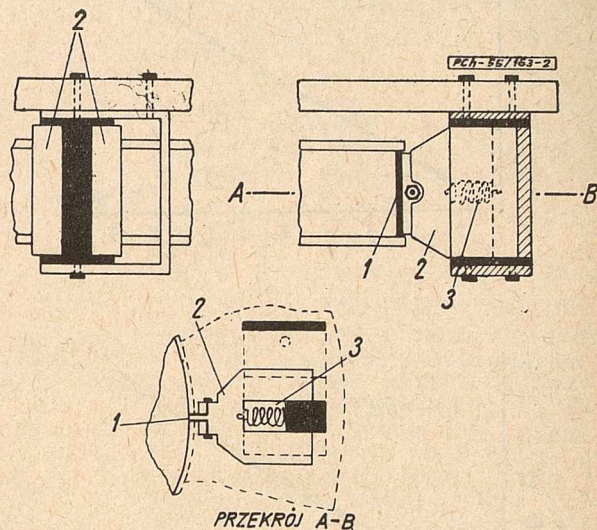
Rys. 1

Elektroda składa się z umieszczonych na wspólnej osi izolacyjnej (1) kółeczek srebrnych (2). W kanalikach przewodowych osi (3) znajdują się przewody łączące co drugą elektrodę elementarną z metalowymi końcówkami osi (4). W ten sposób elektrodki elementarne połączone są na przemian z przeciwnymi biegunami prądu. Oś obraca się w metalowych łożyskach (5) połączonych z gniaздkami wtyczkowymi na pokrywę przyrządu.

Znacznie prostszą konstrukcję posiada inny typ elektrody przedstawiony na rys. 2.

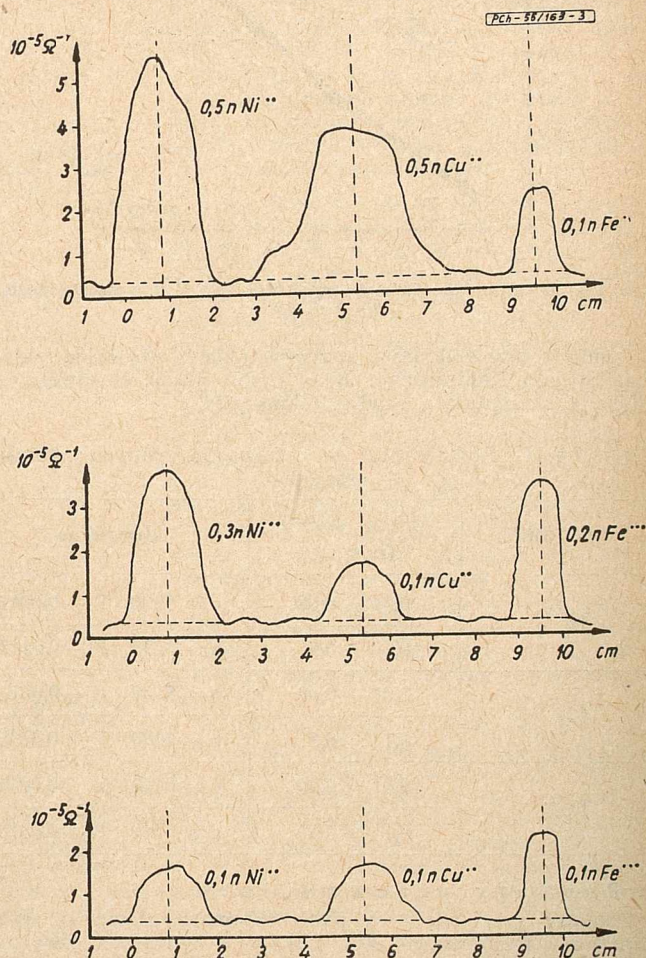
W elektrodzie tej źródło prądu (gniaздka wtyczkowe) łączy się z dwiema płaskimi blaszkami platynowymi (1) osadzo-

nymi równolegle w materiale izolacyjnym (2). Odległość pomiędzy blaszkami wynosi 1 mm. Tak skonstruowana elektroda połączona jest z aparatem w sposób pozwalający na jej odsuwanie od powierzchni bębna i dociskana do niej sprężyną (3). Ze względu na większą powierzchnię styku elektrody z bibułą przepływające prądy napotykają na "kilkakrotnie mniejszy opór, co polepsza warunki pomiaru.



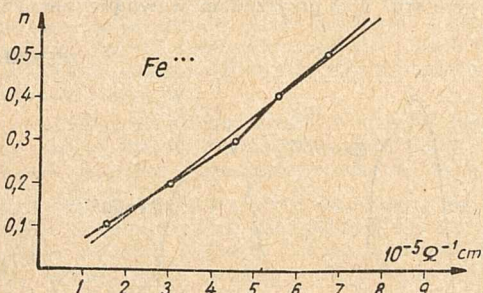
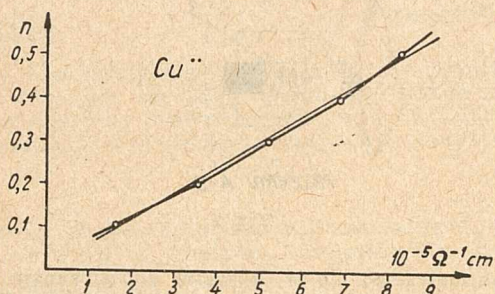
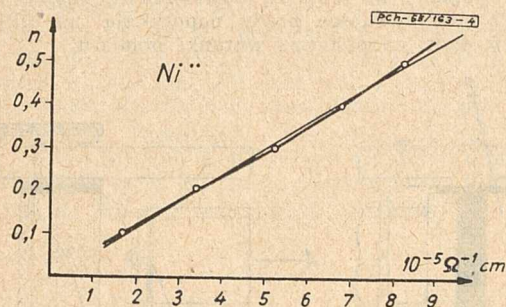
Rys. 2

Aparat umieszcza się w szczelnie dopasowanym naczyniu termostatycznym połączonym z ultratermostatem Hoepplera. Obiegająca pomiędzy podwójnymi ściankami tego naczynia woda o ściśle regulowanej temperaturze zapewnia stałą temperaturę pomiaru. Pod przyrządem wewnątrz naczynia termo-



Rys. 3 — Przewodnictwo elektryczne chromatogramów

statycznego umieszcza się szklane naczynko z wodą, której pary nawilgacają bibułę. W otworze pokrywy aparatu umieszczony jest termometr wskazujący temperaturę wnętrza naczynia.



Rys. 4 — Stężenie jako funkcja wielkości pola P w zakresie stężenia 0,1 n — 0,5 n

Pomiary przewodnictwa przeprowadzono używając układu mostkowego Kohlrauscha. Jako źródło prądu stosowano zasilałą z akumulatora cewkę Ruhmkorffa.

Tabela I. Równania $c = a \cdot P + b$ dla różnych zakresów stężenia

Kation	Zakres stężeń (norm.)	Równanie
Ni^{2+}	0,01 — 0,08	$c = 5300 \cdot P + 0,0002$
	0,1 — 0,5	$c = 6180 \cdot P - 0,0117$
Cu^{2+}	0,01 — 0,08	$c = 5430 \cdot P - 0,0012$
	0,1 — 0,5	$c = 6090 \cdot P - 0,0100$
Fe^{3+}	0,01 — 0,08	$c = 6140 \cdot P - 0,0036$
	0,1 — 0,5	$c = 7740 \cdot P - 0,0310$

c. Pomiary przewodnictwa

Pomiary przewodnictwa plam chromatograficznych wykonywano w temperaturze $30^\circ C \pm 0,1^\circ C$ w atmosferze nasyconej pary wodnej. Po nałożeniu na bęben chromatogramu konduktometr umieszczano w naczyniu termostatycznym i uruchom-

miano termostat. Pomiary zaczynano po upływie 15 minut od czasu osiągnięcia $30^\circ C$. Przewodnictwo mierzono co 1 mm paska bibuły.

Przeprowadzono pomiary dla chromatogramów Ni^{2+} , Cu^{2+} i Fe^{3+} zarówno indywidualnie jak i w mieszaninie. Mierzone przewodnictwa były (dla pierwszego z podanych typów elek-

Tabela II. Wyniki pomiarów przewodnictwa dla jonów Ni^{2+}

Stężenie stosowane (norm.)	Pole P w $10^{-5} \text{ om}^{-1} \cdot \text{cm}$	Stężenie otrzymane (norm.)	Błąd	
			bezwzględny	procent
1	2	3	4	5
0,01	0,18	0,0097	- 0,0003	- 3,0
0,02	0,38	0,0203	+ 0,0003	+ 1,5
0,04	0,74	0,0394	- 0,0006	- 1,5
0,06	1,15	0,0611	+ 0,0011	+ 2,2
0,08	1,50	0,0797	- 0,0003	- 0,5
0,10	1,70	0,0934	- 0,0066	- 6,6
0,20	3,41	0,1990	- 0,0010	- 0,5
0,30	5,20	0,3096	+ 0,0096	+ 3,2
0,40	6,74	0,4048	+ 0,0048	+ 1,2
0,50	8,17	0,4932	- 0,0068	- 1,3

Tabela III. Wyniki pomiarów przewodnictwa dla jonów Cu^{2+}

Stężenie stosow. (norm.)	Pole P w $10^{-5} \text{ om}^{-1} \text{cm}$	Stężenie otrzymane (norm.)	Błąd	
			bezwzględny	procent.
1	2	3	4	5
0,01	0,19	0,0091	- 0,0009	- 9,0
0,02	0,39	0,0200	0,0000	0,0
0,04	0,72	0,0379	- 0,0021	- 5,0
0,06	1,20	0,0640	+ 0,0040	+ 6,7
0,08	1,48	0,0792	- 0,0008	- 1,0
0,10	1,69	0,0939	- 0,0061	- 6,1
0,20	3,54	0,2056	+ 0,0056	+ 2,8
0,30	5,14	0,3023	+ 0,0023	+ 0,6
0,40	6,81	0,4047	+ 0,0047	+ 1,2
0,50	8,26	0,4930	- 0,0070	- 1,4

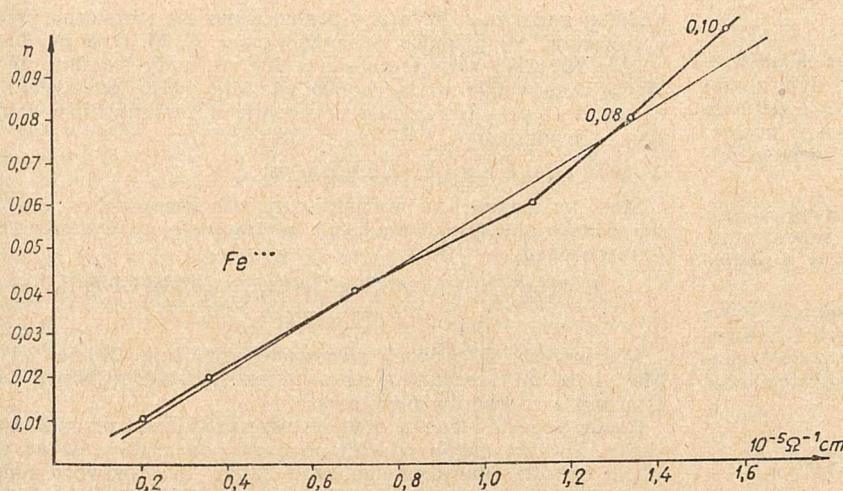
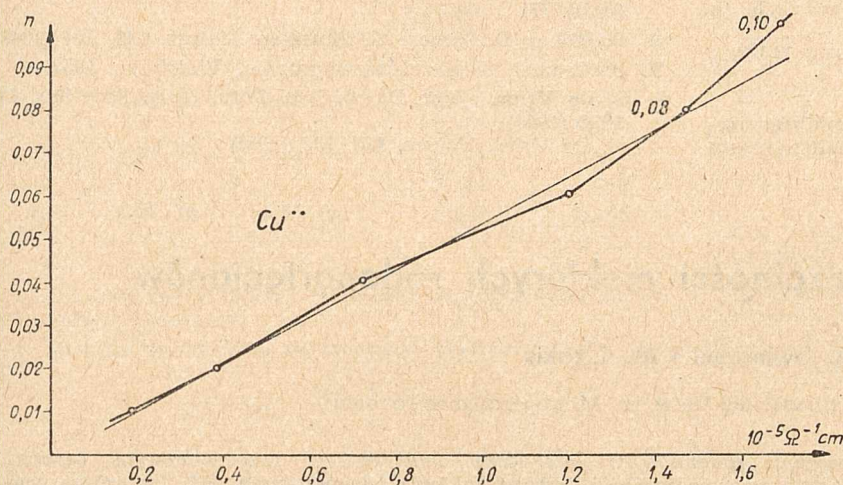
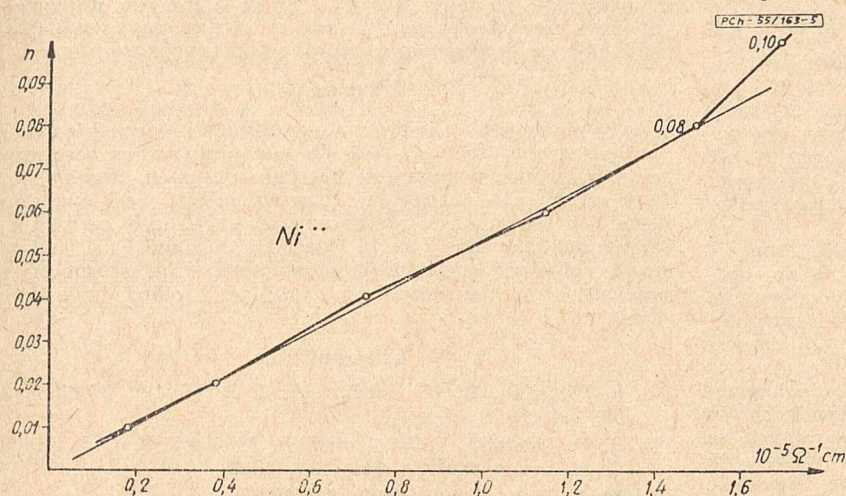
Tabela IV. Wyniki pomiarów przewodnictwa dla jonów Fe^{3+}

Stężenie stosow. (norm.)	Pole P w $10^{-5} \text{ om}^{-1} \text{cm}$	Stężenie otrzymane (norm.)	Błąd	
			bezwzględny	procent.
1	2	3	4	5
0,01	0,20	0,0086	- 0,0014	- 14,0
0,02	0,36	0,0185	- 0,0015	- 7,5
0,04	0,70	0,0394	- 0,0006	- 1,5
0,06	1,11	0,0646	+ 0,0046	+ 7,5
0,08	1,34	0,0787	- 0,0013	- 1,5
0,10	1,56	0,0893	- 0,0107	- 10,7
0,20	3,02	0,2028	+ 0,0028	+ 1,4
0,30	4,53	0,3196	+ 0,0196	+ 6,5
0,40	5,54	0,3978	- 0,0022	- 0,5
0,50	6,73	0,4899	- 0,0101	- 2,2

trod) rzędu 10^{-5} om^{-1} . Uzyskane wyniki nanoszono na wykresy przedstawiające zależność przewodnictwa od miejsca chromatogramu. Przykłady trzech takich wykresów dla różnych kombinacji stężeń Ni^{2+} , Cu^{2+} i Fe^{3+} podane są na rys. 3.

Strzałką z literą S oznaczono na wykresach start chromatogramu, strzałką z literą Cz jego czoło. Przerwana linia pozioma podaje średnie przewodnictwo paska bibuły poza ob-

Konduktometryczny pomiar R_f stwarza możliwości jakościowej oceny składu chromatografowanych mieszanin bez wywoływania chromatogramów.



Rys. 5 — Stężenie jako funkcja wielkości pola P w zakresie stężeń $0,01 \text{ n} - 0,1 \text{ n}$

szarem plam (tło). Pionowe linie przerywane podają położenia środków plam, na podstawie których obliczono współczynniki przesunięcia (R_f) dla poszczególnych jonów. Zmierzone konduktometrycznie R_f wynosi:

$\text{Ni}^{2+} - 0,085$

$\text{Cu}^{2+} - 0,535$

$\text{Fe}^{3+} - 0,950$

Wielkość pól zawartych pomiędzy krzywą przewodnictwa a linią tła (oznaczać je będziemy literą P) mają się do siebie w przybliżeniu tak, jak stężenia chromatografowanych kationów. Zależność wielkości pól P od stężeń przedstawiają wykresy podane na rysunkach 4 i 5.

Dla wszystkich trzech omawianych kationów badana zależność jest zbliżona do prostej proporcjonalności. Umożliwia to zastąpienie dla podanych zakresów rzeczywistej funkcji $c = f(P)$ przez odpowiednio dobraną prostą:

$$c = aP + b$$

gdzie: P — pole w cm^{-1}

c — stężenie równoważnikowe

a, b — współczynniki liczbowe

Współczynniki a i b należy dobrać dla każdego jonu i każdego zakresu stężenia w ten sposób, by prosta możliwie najlepiej przybliżała się do rzeczywistego przebiegu funkcji. Warunek ten spełnia prosta o współczynniku kierunkowym a , takim samym jak dla prostej przechodzącej przez skrajne punkty danego zakresu. Współczynnik b należy dobrać jako średnią obliczoną z współczynników $b_1, b_2, b_3, \dots, b_n$ prostych równoległych przechodzących przez wszystkie dane punkty funkcji $c = f(P)$.

Przy takim b suma algebraiczna różnic rzędnych dla krzywej rzeczywistej i przyjętej prostej (błędów) jest równa zeru.

W tabelach II, III i IV zebrano wyniki pomiarów dla Ni^{2+} , Cu^{2+} i Fe^{3+} . Obliczenia stężeń (kol. 3) dokonywano na podstawie równań prostych wyprowadzonych według podanej uprzednio zasady (tabela I).

Równania te mają charakter równań empirycznych ważnych jedynie dla ściśle określonych warunków — temperatury, nawilgocenia bibuły, kształtu elektrod, gatunku bibuły oraz ilości nakropionego roztworu.

Błędy (kol. 4 i 5) są rezultatem zsumowania się błędów wynikających z zastąpienia dla danych zakresów stężeń rzeczywistej funkcji $c = f(P)$ przez prostą oraz błędów pomiarowych. Przypuszczalnie błędy pomiarowe przewyższają znacznie błędy wynikające z założenia poczynionych odnośnie zależności pola P od stężenia. Stosunkowo duża wielkość błędów pomiarowych wynika z używania do pomiarów przewodnictwa prostej mało precyzyjnej aparatury. Pogląd ten potwierdza fakt, że błędy są na ogół większe dla zakresów o niższych stężeniach, gdzie błąd pomiarowy jest zazwyczaj większy a jednocześnie błąd teoretyczny się zmniejsza. Przemawia za tym także nieregularność rozkładu błędów we wszystkich zakresach stężeń.

Tym nie mniej uzyskane wyniki można uważać za wystarczająco dokładne szczególnie w zestawieniu z wynikami innych metod ilościowego oznaczania substancji rozdzielonych na bibule.

Stosunkowo gorsze wyniki dla Fe^{3+} tłumaczyć można wpływem hydrolizy. Przemawiają za tym obserwacje nad wpływem warunków suszenia chromatogramów Fe^{3+} na wielkość przewodnictwa. Dłuższy od stosowanego czas oraz wyższa temperatura suszenia chromatogramów znacznie zmniejszają przewodnictwo plam Fe^{3+} . Jednocześnie zmniejsza się także wydajnie intensywność zabarwienia plam występującego po spryskaniu roztworem rodanku amonu.

Zaobserwowano wyraźną zależność przewodnictwa plam chromatograficznych od temperatury. Ze wzrostem temperatury przewodnictwo rośnie.

Wnioski

1. Pomiary przewodnictwa mogą służyć dla oznaczania ilościowego chromatografowanych na bibule substancji — przy czym dokładność oznaczeń jest większa niż w stosowanych dotychczas metodach analitycznych.

2. Istnieje możliwość zwiększenia dokładności oznaczeń na drodze zastosowania bardziej precyzyjnej aparatury do pomiarów przewodnictwa. Należałoby w szczególności zastosować jako źródło prądu generator o częstotliwości akustycznej zamiast cewki Ruhmkorffa, wprowadzić bardziej precyzyjny niż słuchawka telefoniczna przyrząd zerowy oraz zastosować urządzenie do ciągłej automatycznej rejestracji krzywej przewodnictwa.

3. Pomiary konduktometryczne umożliwiają ścisłe oznaczenie R_f a tym samym mogą być również przydatne do oceny jakościowego składu chromatografowanych mieszanin. W szczególności umożliwiają one badanie stopnia czystości chromatografowanych substancji (np. surowców, półfabrykatów i gotowych produktów w procesie produkcyjnym).

4. Zastosowanie opracowanej metody w laboratoriach przemysłowych mogłoby przyczynić się w wielu wypadkach do usprawnienia kontroli przebiegu procesów produkcyjnych ze względu na szybkość pomiarów, prostotę ich wykonania i stosunkowo dużą dokładność. Ponieważ znaczna większość substancji chemicznych charakteryzuje się przewodnictwem elektrycznym które znajduje się w zakresie dostępnym dla pomiarów, możliwości stosowania opracowanej metody zarówno dla prac analitycznych, jak dla prac badawczych, są bardzo rozległe.

Otrzymano 24.I.55

Краткое изложение

Разработан кондуктометрический метод количественного определения субстанций хроматографированных на

бумаге. Для этой цели построен специальный аппарат, причем предложено назвать его хроматографическим кондуктометром. Измерения проводились для различных концентраций ионов Ni^{++} , Cu^{++} и Fe^{+++} , причем получены удовлетворительные результаты. В кратце изложены перспективы применения этого аналитического метода.

Summary

A conductometric method of quantitative determination of substances analysed by paper chromatography has been worked out. A special apparatus has been designed, to which the name of a „chromatographic conductometer” has been proposed by the authors. Measurements have been carried out for various concentrations of ions Ni^{++} , Cu^{++} and Fe^{+++} , and the results obtained have been satisfactory. The prospects of application of the described analytical method have been given.

Literatura

1. R. Comsden, A. H. Gordon, A. J. P. Martin, *Biochem J.*, **38**, 224 (1944)
2. R. P. Linstead, T. V. Arden, F. H. Burstall, G. R. Davies, J. A. Lewis, *Nature*, **162**, 691 (1948)
3. M. Lederer, *Nature*, **162**, 776 (1948)
4. A. Lewandowski, *Wiadomości Chem.*, **8**, 7 (1954)
5. F. H. Pollard, J. F. Mc Omie, H. M. Stevens, *J. Chem. Soc.*, (1951) 771
6. R. Fisher, D. Parson, G. Morrison, *Nature*, **161**, 764 (1948)
7. F. Cramer, *Papierchromatographie*, Weinheim 1952
8. G. De Vries, . Van Dalen, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **73**, 1028 (1954);
G. De Vries, *Nature*, **173**, 735 (1954)

Oznaczanie rozpuszczalności niektórych rodanortęcianów

A. Swinarski i M. Czakis

Zakład Chemii Nieorganicznej Uniw. im. M. Kopernika w Toruniu

546.268.5:541.8

Przez pomiar za pomocą fotometru Pulfricha stężenia rodanek w roztworze nad trudno rozpuszczalnym osadem rodanortęcianów Zn, Cu, Co i Cd określono iloczyn rozpuszczalności tych związków w temperaturze 18°. Znalezione wartości rozpuszczalności rodanortęcianu cynku jest zgodna z wartością podaną w literaturze.

1. W s t ę p

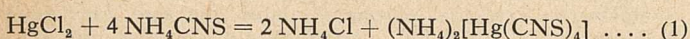
W nowszej literaturze naukowej^{6,7,8} dużo miejsca poświęcono ostatnio rodanortęcianom $(Hg(CNS)_4)''$, które dają z szeregiem kationów trudnorozpuszczalne osady. Na tej podstawie opracowano¹⁾ metodę wagowego oznaczania cynku w postaci $Zn(Hg(CNS)_4)$. Dla tego związku obliczono także rozpuszczalność²⁾, która wynosi $7 \cdot 10^{-4}$ do $1,2 \cdot 10^{-4}$.

Szersze zastosowanie rodanortęcianów w analityce będzie możliwe dopiero po zbadaniu stałości ich składu i rozpuszczalności powstających trudnorozpuszczalnych związków z różnymi kationami.

Celem pracy jest oznaczenie iloczynu rozpuszczalności rodanortęcianów cynkowych, miedziowych, kobaltowych i kadmowych w wodzie w temp. 18°C. Praca ta jest pierwszym komunikatem szerszego tematu o zastosowaniu rodanortęcianów w analizie ilościowej.

2. O t r z y m y w a n i e r o z t w o r u $(Hg(CNS)_4)''$

Po zmieszaniu chlorku rtęciowego z rodankiem amonowym lub potasowym w nadmiarze, otrzymuje się w roztworze wodnym



rodanortęcian amonowy lub potasowy rozpuszczalny w wodzie.

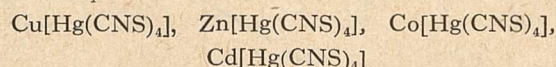
Otrzymany roztwór po odsączeniu od resztek nierozpuszczalnych soli rtęciowych zawiera oprócz rodanortęcianów jeszcze

nadmiar rodanek. W pracy posługiwano się roztworem przygotowanym wg przepisu podanego przez A. M. Dymowa³⁾:

32 g NH_4CNS rozpuszcza się w 200 ml wody i dodaje 27 g $HgCl_2$ dopełniając wodą do 600 ml. Mieszaninę odstawia się na 2 doby i po odsączeniu przechowuje w zamknięciu w miejscu zaciemnionym.

3. W y t r ą c a n i e o s a d ó w

Stosując niezmiennie warunki strącania (temperatura, stężenie odczynnika i jego nadmiar), wytrąca się w równoległych próbach osady:

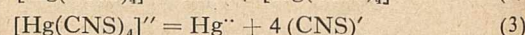
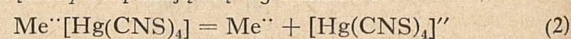


We wszystkich próbach stosowano proporcje: 200 ml 0,1 n Me^{++} i 160 ml odczynnika strącającego $(NH_4)_2(Hg(CNS)_4)$, Cd^{++} strącano z roztworów nasyconych.

Osady pozostawiono w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Po tym czasie oddzielono osady od roztworów na tyglach Schotta, przemywając osad 80 ml 1% roztworu rodanortęcianu amonowego, a następnie około 500 ml wody destylowanej aż do zaniku reakcji na rodanki. Tak otrzymywane osady suszono w suszarce w temperaturze 105° do stałej wagi.

4. M e t o d y k a o z n a c z a n i a r o z p u s z c z a l n o ś c i r o d a n o r t ę c i a n ó w

Rodanortęciany rozpadają się wg schematu:



Stała rozpadu tego jonu wynosi wg danych z literatury ⁴⁾ $k = 1 \cdot 10^{-22}$. Stosując odpowiednio czuły odczynnik na oznaczenie stężenia (CNS') można określić stężenie rodanoków w roztworze nad osadem i tą drogą stężenie rodanortęcianów i ich rozpuszczalność.

Stężenie rodanoków w roztworze nad osadem oznaczono kolorymetrycznie jako rodanoków żelazowych przez porównanie z roztworem wzorcowym o znanym stężeniu. Roztwór wzorcowy przygotowano w skali stężeń od $1,4 \cdot 10^{-5}$ do $3,92 \cdot 10^{-5}$ g/ml CNS'.

Dla tej skali stężeń rodanku wyznaczono ekstynkcje fotokolorymetrem Pulfricha. Dla zbadania wpływu nadmiaru lub niedomiaru Fe^{+++} w stosunku do CNS' na zabarwienie roztworu wzorcowego, pomiary przeprowadzono przy różnej wartości stosunku CNS'/ Fe^{+++} .

Wyniki zebrano w tabeli 1.

Tabela 1

Nr pomiaru	(CNS') w g/ml	(CNS') w g-jonach/ml	(CNS') (Fe^{+++}) w g	E
1	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,42 \cdot 10^{-7}$	0,287	0,170
2			0,143	0,257
3			0,096	0,303
4	$1,96 \cdot 10^{-5}$	$3,38 \cdot 10^{-7}$	0,287	0,279
5			0,143	0,399
6	$1,96 \cdot 10^{-5}$	$3,38 \cdot 10^{-7}$	0,393	0,279
7			0,560	0,351
8	$2,80 \cdot 10^{-5}$	$4,84 \cdot 10^{-7}$	0,287	0,476
9			0,143	0,748
10	$3,92 \cdot 10^{-5}$	$6,77 \cdot 10^{-7}$	0,287	0,805

Wyniki zebrane w tabeli 1 pozwalają na wyprowadzenie następujących wniosków:

a) Stosując znany wzór na równanie ekstynkcji

$$(y - y_1) = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} (x - x_1) \quad (4)$$

wyliczyć można dla E = 0,805 wartość $x = 4,20 \cdot 10^{-5}$ g/ml CNS'. Natomiast pomiar nr 10 wykazuje, że ekstynkcji E = 0,805 odpowiada stężenie $3,92 \cdot 10^{-5}$ g/ml CNS'. Różnica między wartością wyliczoną i zmierzoną wynosi zatem $2,8 \cdot 10^{-6}$ g/ml.

Stosując to samo obliczenie dla E = 0,170 wyliczona wartość $x = 1,49 \cdot 10^{-5}$ g/ml CNS'. Dla tej samej ekstynkcji otrzymujemy z pomiaru nr 1. wartość $1,4 \cdot 10^{-5}$ g/ml CNS'. W tym wypadku różnica wynosi tylko $9,0 \cdot 10^{-7}$ g/ml.

Jak wynika z powyższego wyliczenia, mniejszy błąd obliczeniowy otrzymuje się przy małych stężeniach. W pomiarach należy więc stosować stężenia nie przekraczające $2,8 \cdot 10^{-5}$ g/ml CNS'.

b) Jeżeli przy określaniu ekstynkcji rodanku żelazowego stosuje się, przy niezmiennym stężeniu rodanoków, różny stosunek rodanoków do żelaza, wartość ekstynkcji znacznie się zmienia. Dowodem tego są wartości rubryki 5 tabeli 1 dla pomiarów nr nr 1-2-3 oraz 4-5-6-7. Zjawisko to powodowane jest istnieniem szeregu kompleksów o różnej stałej rozpadu i różnym natężeniu barwy. ⁵⁾

$[\text{Fe}(\text{CNS})]^{++}$	$k = 5 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Fe}(\text{CNS})_2]^{+}$	$k = 1,14 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Fe}(\text{CNS})_3]$	$k = 3,98 \cdot 10^{-2}$
$[\text{Fe}(\text{CNS})_4]^{-}$	$k = 1,58 \cdot 10^{-1}$
$[\text{Fe}(\text{CNS})_5]^{--}$	$k = 6,91 \cdot 10^{-1}$

Stosując kolorymetryczną metodę oznaczania rozpuszczalności rodanortęcianów, należy utrzymywać w badanym roztworze stosunek CNS': Fe^{+++} dokładnie taki sam jak we wzorcu, czyli 0,287. W tym celu badany roztwór oznaczano dwukrotnie. Pierwszy pomiar miał na celu określenie przybliżonego

stężenia CNS'. Wg wyników pierwszego pomiaru dobierano dokładnie ilość roztworu (Fe^{+++}), którą należy dodać dla otrzymania wzorcowego stosunku CNS': Fe^{+++} , oraz ustalano wielkość rozcieńczenia dla utrzymania próby badanej w granicach nie przekraczających $2,8 \cdot 10^{-5}$ g/ml CNS'.

Drugi pomiar dawał dopiero wynik dokładny.

5. Oznaczanie rozpuszczalności rodanortęcianów

0,5 g otrzymanego uprzednio rodanortęcianu (Cu, Zn, Co, Cd) umieszczano w kolbie na 100 ml i dopełniano wodą destylowaną. Kolbę poddawano wytrząsaniu mechanicznemu przez 40 minut. Po odstaniu się osadu przez 20 minut sączono przez suchy sączek.

Z przesączu pobierano 50 ml roztworu i dodawano ściśle określoną ilość roztworu (Fe^{+++}), oznaczoną z wstępnego pomiaru ekstynkcji. Całość dopełniano do 100 ml, a w wypadku wstępnego stwierdzenia większej rozpuszczalności dopełniano do 200 ml.

Ostateczne wyniki umieszczono w tabeli 2.

Tabela 2

Związek	Ciężar cząste- czk.	Rozpuszczalność		Iloczyn rozpusz- czalności
		molarna	w g/litr	
$\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	498	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$8,71 \cdot 10^{-2}$	$3,06 \cdot 10^{-8}$
$\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	496,21	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$9,03 \cdot 10^{-2}$	$3,31 \cdot 10^{-8}$
$\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	491,36	$5,37 \cdot 10^{-4}$	$2,63 \cdot 10^{-1}$	$2,88 \cdot 10^{-7}$
$\text{Cd}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$	545,08	$1,9 \cdot 10^{-3}$	1,0356	$3,81 \cdot 10^{-6}$

Jak wynika z tabeli 2 otrzymany wynik rozpuszczalności $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ zgodny jest z danymi z literatury ²⁾.

Rozpuszczalność rodanortęcianów cynkowych i miedziowych jest bardzo zbliżona. Rozpuszczalność rodanortęcianu kobaltowego jest już większa, a największą rozpuszczalność wykazuje rodanortęcian kadmowy.

Otrzymano 14.VI.54

Краткое изложение

Измерением концентрации роданистых солей в растворе над труднорастворимым осадком роданортутных солей Zn, Cu, Co, Cd фотометром Пульфриха определено произведение растворимости этих соединений при температуре 18°C. Найденное значение растворимости роданортутного цинка согласуется со значением, приводимым в литературе.

Summary

The solubility product of thiocyanates at 18°C has been determined by the measurement of concentration of these components by the Pulfrich photometer in the solution over the slightly soluble precipitate of mercury thiocyanates of Zn, Cu, Co and Cd. The value of solubility of $\text{ZnHg}(\text{CNS})_4$, which has been found, conforms with the value given in the literature.

Literatura

1. S. I. Fainbierng, *Analiz rud cwietych metalow*, Moskwa 1953
2. I. M. Kolthoff, V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, New York 1943
3. A. M. Dymow, *Tiechniczskoj analiz rud i metalow*, Moskwa 1949
4. B. W. Niekasow, *Kurs obszczej chimii*, Moskwa 1948
5. A. K. Babko, A. T. Pilipienko, *Kolorimetriczeskij analiz*, Moskwa 1951
6. G. S. Zdanow, Z. W. Zwonkova, *Usp. Chim.*, 22, 2 (1953)
7. D. I. Riabczikow, *Z. anal. Chim.*, 7, 38 (1953)
8. W. I. Kuzniecowa, *Usp. Chim.*, 18, 88 (1949)
9. R. W. Woroncowa, *Z. anal. Chim.*, 8, 228 (1953)

Wymiana doświadczeń

Nowa metoda pracy Dąbrowy-Wrony „Od laboranta do aparaturowego”

Zb. Dudziński

658.542

SITPChem — Oddział w Wałbrzychu

Wszyscy wiemy, że sprawdzianem właściwego przebiegu procesu technologicznego w przemyśle chemicznym jest analiza chemiczna produktu, którego próbka została pobrana w zależności od potrzeb, bądź w końcowej fazie procesu, bądź w którejkolwiek z faz przejściowych.

W praktyce kontrola procesu przedstawia się w ten sposób, że laborant pobiera próbkę z miejsca oznaczonego przez kierownictwo, w laboratorium przeprowadza się analizę, której wynik laborant wykonywujący analizę wpisuje do książki analiz.

W większości wypadków wynik analizy jest gotowy dopiero po zakończeniu pracy tej zmiany, w czasie której próbka została pobrana. Mistrzowie zmian następnych w zasadzie (o ile nie zachodzi istotna potrzeba) raczej nie zadają sobie trudu przeglądaniem wyników analiz, a jeżeli to robią to raczej dla sprawdzenia próbek pobranych w czasie swojej zmiany z dnia poprzedniego. Naturalnie nie można tu uogólniać, gdyż każdy rodzaj produkcji ma swoje potrzeby i bezwzględnie istnieją procesy, gdzie stała kontrola laboratorium i natychmiastowe przekazywanie wyników jest konieczne, gdyż bez tego nie można w ogóle prowadzić procesu. Są to wypadki raczej rzadkie, a przeważnie sprawa ta przedstawia się tak, jak ją opisano poprzednio.

Wyniki analiz wykonanych w ciągu całej doby przegląda w dniu następnym kierownictwo techniczne i na ich podstawie daje takie lub inne dyspozycje.

Tak w ogólnych zarysach przedstawia się sprawa kontroli produkcji w zakładach, w których próby pobiera się w zasadzie w ciągu całej zmiany a wykonanie analizy wymaga dużego nakładu pracy, przy czym należy zaznaczyć, że właściwie prawie w każdym procesie technologicznym można by pobierać próby i wykonywać analizy tak zwane chwilowe.

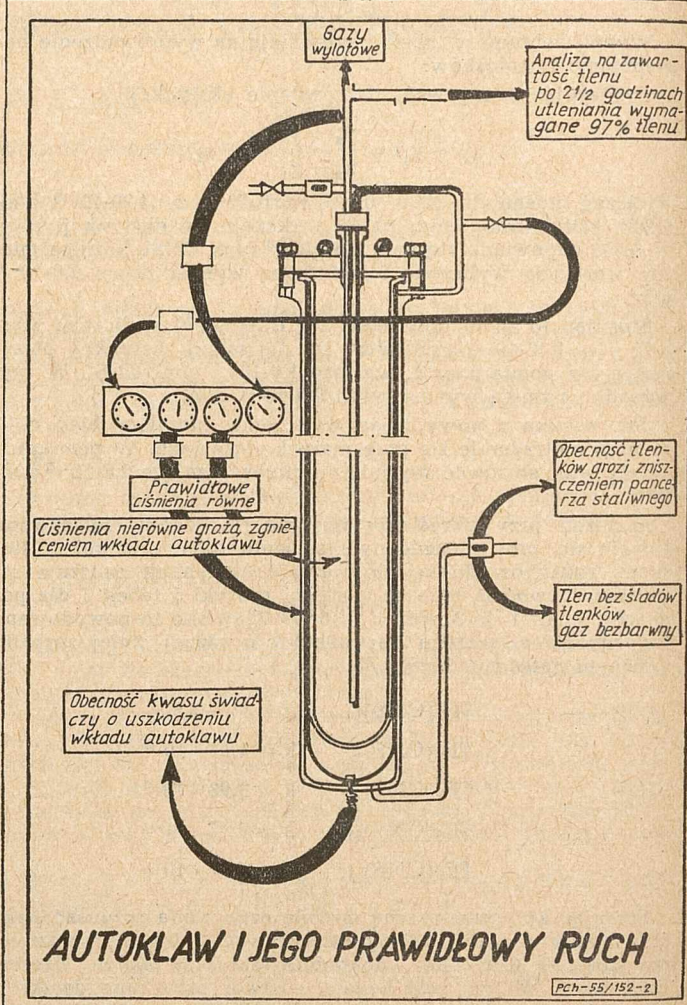
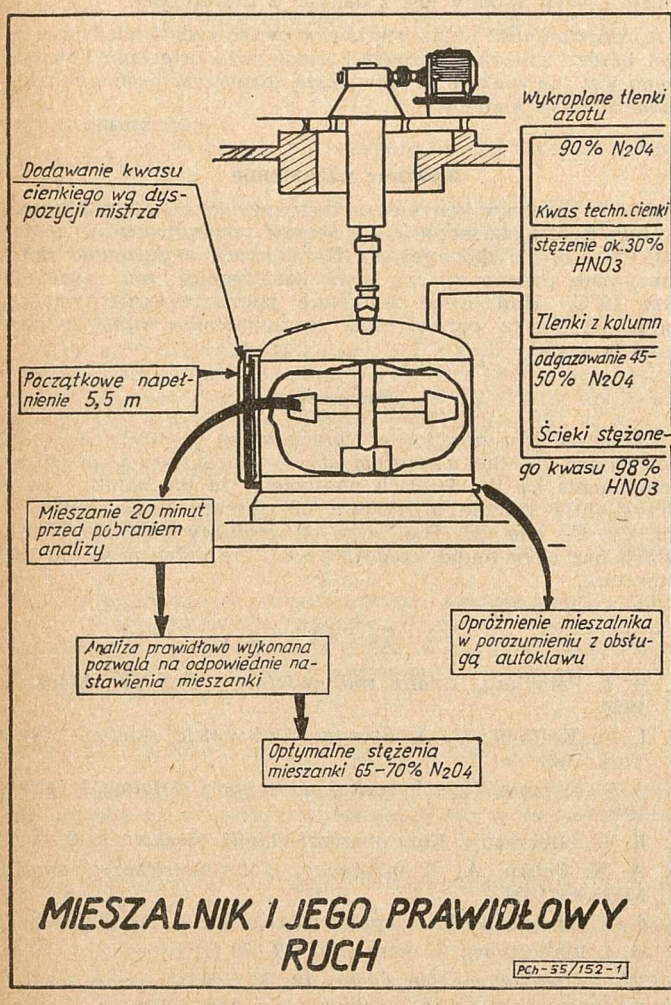
Celem zapoznania obsługi z wynikami jej pracy pracownik laboratorium wpisuje na tablicy wyniki analiz z dnia poprzedniego. Obsługa przyjmując po upływie doby wyniki do wiadomości nie może często sobie wytłumaczyć, dlaczego analiza wykazała, że produkt jest zły, gdy w mniemaniu obsługi praca aparatów była normalna. Czyli w rzeczywistości często bywa, że obsługa aparatów pracuje nie zdając sobie sprawy, czy proces przebiega prawidłowo, czy nie.

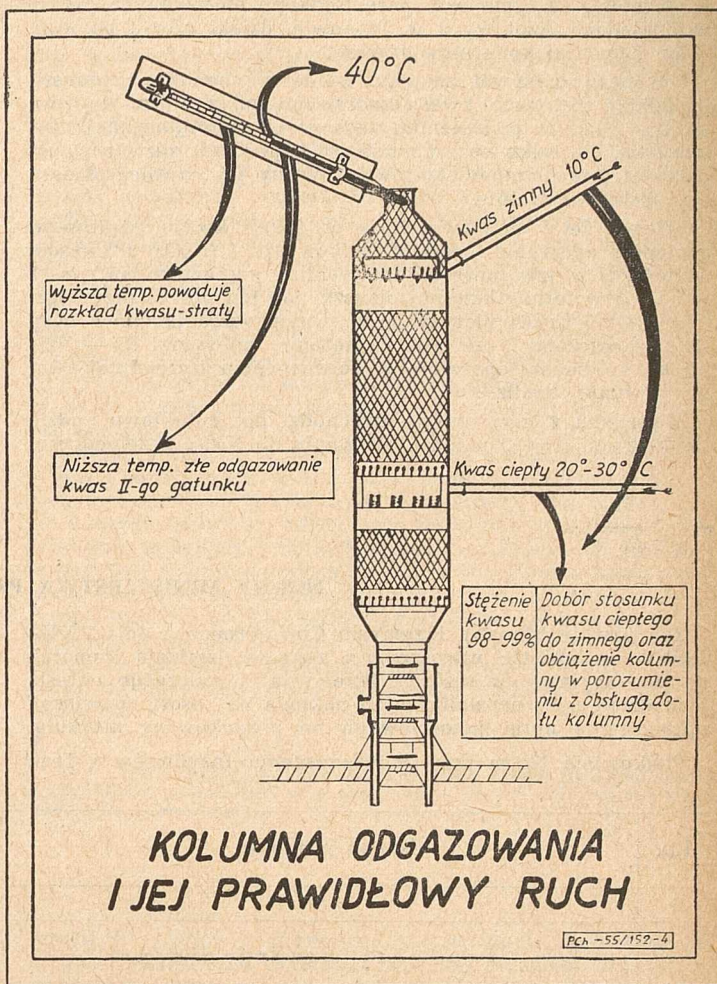
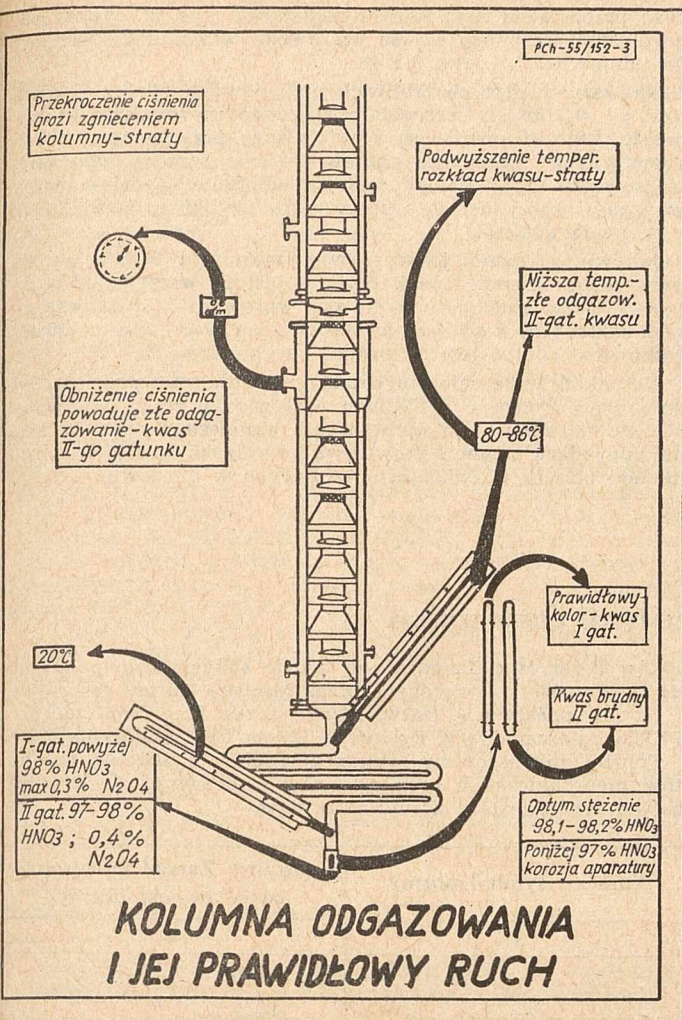
Cóż nowego wprowadza metoda naszych kolegów Dąbrowy i Wrony zainicjowana w Zakładach Azotowych w Tarnowie?

Przed wszystkim zapewnia bezpośredni kontakt w czasie pracy laboranta z aparaturą, ściśle powiązanie wykonywanych czynności pracowników w zasadzie podległych dwóm odrębnym komórkom organizacyjnym. Jaki wpływ ma ta metoda na pracę laboranta i aparaturowego?

Wiemy, że nasi laboranci nie zawsze zbyt sumiennie wykonują powierzone im analizy nie mówiąc już o wypadkach nieuczciwości, kiedy laborant posiadający pewną rutynę wpisuje wynik analizy w ogóle jej nie przeprowadzając.

Nowa metoda nakłada na laboranta w dużej mierze moralny obowiązek jak najsumienniejszego wykonania powierzonej





analizy, gdyż musi on zdawać sobie zupełnie jasno sprawę, że po przekazaniu przez niego bezpośrednio aparatowemu wyniku analizy, aparatowy będzie natychmiast usiłował usunąć ewentualne błędy swojej pracy, w wypadku zaś nieprawidłowego przebiegu procesu będzie uważał za współwinnego laboranta.

Aparatowy otrzymując wyniki analiz w czasie pracy będzie mógł natychmiast przeanalizować dotychczasowy przebieg procesu i wszystkie parametry biorące w nim udział oraz usunąć błędy wpływające na nieprawidłowy przebieg procesu. Naturalnie wymaga to ze strony kierownictwa technicznego intensywniejszego szkolenia obsługi aparatów, tak aby zdawała ona sobie dokładnie sprawę z przebiegu procesów w aparatach jej powierzonych, obecnie często niestety obsługa ogranicza się do czysto mechanicznego wykonywania swych czynności.

Mógłby ktoś zapytać czy istnieje potrzeba wprowadzania omawianej metody, jeżeli na każdym oddziale produkcyjnym znajduje się mistrz zmianowy?

Sądzę, że jest to nie tylko potrzebne, ale i konieczne, a to z powodów następujących:

1) Zakres pracy mistrza zmianowego jest zbyt duży, aby mógł on osobiście pilnować pobierania prób chwilowych z poszczególnych aparatów i przekazywać wyniki analiz bezpośrednio po ich wykonaniu — obsłudze.

2) Bezpośredni kontakt laboranta z aparatowym będzie miał olbrzymi wpływ moralny na pracę obydwu, z których pierwszy będzie się starał wykonać analizę jak najsumienniejszą, zaś drugi będzie usiłował prowadzić proces technologiczny tak, aby wynik analizy nie budził żadnych zastrzeżeń co do przebiegu procesu.

Wydaje mi się, że wprowadzenie nowej metody pracy nakłada również pewne zobowiązania na kierownictwo techniczne zakładów. A mianowicie należałoby ustalić i opracować jak największą ilość prób chwilowych, tak aby orientowały one w możliwie dokładny sposób aparatowego o przebiegu procesu, jednocześnie należałoby jak najszybciej uzupełnić

wiedomości obsługi aparatów w zakresie budowy aparatów i procesu technologicznego.

Metoda Dąbrowy i Wróny wprowadzona w niektórych oddziałach produkcyjnych Zakładów Azotowych w Tarnowie dała we wszystkich wypadkach pozytywne rezultaty, między innymi podniesiono ilość produkowanego kwasu azotowego I gatunku o 34,7%, zmniejszając tym samym do minimum produkcję kwasu azotowego II gatunku. Mamy tutaj realny obraz wpływu tej metody na jakość produktu.

W związku z wprowadzeniem tej nowej metody pracy w Zakładach Azotowych w Tarnowie członkowie SITPChem opracowali w zupełnie nowej nie banalnej formie przepisy eksploatacyjne dla obsługi aparatów.

Dotychczas — o ile w ogóle instrukcje takie istnieją — są one podawane w formie maszynopisów oprawionych pod szkłem. Z przepisów tych obsługa dowiaduje się, że tak czy inaczej należy obsługiwać aparat, że to wolno obsłużyć, tego nie wolno, że takie a nie inne powinny być reżimy temperatury i ciśnieniowe. Jednakże obsługa w dalszym ciągu często nie rozumie na czym polega istota procesu, czynności związane z obsługiwaniem aparatury wykonywuje mechanicznie a w razie jakiegos zakłócenia procesu jest zupełnie bezradna i nie potrafi rozwiązać samodzielnie całkiem nieskomplikowanych problemów.

Nasi koledzy z Tarnowa rozwiązali to zagadnienie w ten sposób, że zamiast normalnie stosowanych przepisów eksploatacyjnych zastosowali duże plansze, na których przedstawiony jest w przekroju obsługiwany aparat z podaniem wszystkich parametrów, które winny być utrzymywane w czasie prowadzenia procesu. Całość jest umiejętnie kolorowana tak, że uwypukla elementy najistotniejsze dla prowadzenia procesu technologicznego.

Plansza taka bezsprzecznie o wiele bardziej jest wymowna dla obsługi niż dotychczas stosowane przepisy eksploatacyjne w maszynopisie. Barwna forma planszy i umiejętnie wykazane parametry procesu technologicznego zwiększają zainteresowanie obsługi samym procesem.

Dzięki uprzejmości naszych kolegów z Oddziału SITPChem w Tarnowie otrzymaliśmy parę fotokopii stosowanych plansz w Zakładach Azotowych w Tarnowie, dzięki czemu pozwolę sobie dać tutaj konkretny przykład.

Nie będę opisywał znanego każdemu chemikowi procesu produkcji stężonego kwasu azotowego, gdyż można to znaleźć w każdym podręczniku technologii nieorganicznej, zastrzegam, się tylko na tych miejscach procesu, gdzie zastosowano zarówno metodę Dąbrowy i Wrony jak również plansze dla obsługi aparatów.

Wiemy, że w końcowej fazie produkcji kwasu azotowego następuje mieszanie ciekłych tlenków azotu (N_2O_4) z kwasem azotowym w tzw. mieszalniku. Tablica poglądowa na rys. 1 wskazuje w formie barwnej planszy, jak ten proces przebiega.

W dolnej części planszy na barwnym wpadającym w oczy tle umieszczono „optymalne stężenie mieszanki 65 — 70% N_2O_4 ”, co zmusza aparaturę do zwrócenia szczególnej uwagi na wyniki analizy.

Mieszanka z mieszalnika przechodzi do autoklawu, gdzie tlenki azotu (N_2O_4) ulegają utlenianiu do N_2O_5 . Przebieg pro-

cesu przedstawia nam tablica poglądowa (rys. 2). Proces odgazowania stężonego kwasu azotowego w kolumnie widzimy na tablicach 3 i 4 (rys. 3 i 4).

Na wszystkich tych tablicach poglądowych oprócz elementów już opisanych szczególnie jaskrawo uwypuklono te momenty, których wyniki są kontrolowane przy pomocy analiz chemicznych. Zmusza to aparaturę do szczególnego zainteresowania się pracą laboranta, a laboranta — dzięki wprowadzonej nowej metodzie pracy — do szybkiego i rzetelnego wykonania analizy.

Jak widzimy zainicjowana przez Dąbrowę i Wronę metoda pracy daje bezsprzeczne korzyści i jest ze wszechmiar pożyteczna. Toteż zasługuje na to aby wprowadzić ją na wszystkich zakładach, w których produkcja choćby częściowo lub też całkowicie oparta jest na procesach chemicznych.

Na zakończenie referatu chciałbym serdecznie podziękować kolegom z Oddziału SITPChem w Tarnowie za uprzątnięcie mi materiałów do opracowania niniejszego referatu i za najdalej idącą pomoc i prawdziwą koleżeńską opiekę w czasie mojego pobytu w Zakładach Azotowych w Tarnowie.

Normy

NORMY MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

Zarządzenie Ministra Przemysłu Chemicznego z dnia 7.VIII. 1954 r. w sprawie utworzenia i zakresu działania komórek normalizacyjnych w resorcie Przemysłu Chemicznego określające działalność normalizacyjną nakłada na resort obowiązek opracowania norm jakościowych na produkowane artykuły.

Podkomisja Norm przy Stowarzyszeniu Inżynierów i Tech-

ników Przemysłu Chemicznego będzie sukcesywnie podawała do wiadomości zatwierdzone przez Ministra normy resortowe.

Normy państwowe (zatwierdzone przez Przewodniczącego PKPG) ogłaszane są w Dzienniku Ustaw oraz Biuletynie PKN.

Poniżej zamieszczamy wykaz artykułów z zakresu produktów nieorganicznych oraz nawozów sztucznych, dla których zatwierdzone zostały normy resortowe.

Lp.	Nazwa produktu	Numer i symbol normy	Centralny Zarząd który opracował projekt normy
1	2	3	4
Produkty nieorganiczne			
1.	Alun glinowo-potasowy	RN-53/MPCh-150	CZP Nieorganiczn.
2.	Chloran potasowy techn.	RN-53/MPCh-153	"
3.	Chlor ciekły	RN-53/MPCh-152	"
4.	Chlorek amonowy	RN-53/MPCh-157	CZP Syntezy Chem.
5.	Chlorek barowy techn.	RN-52/MPCh-033	CZP Nieorganiczn.
6.	Chlorek wapniowy techn.	RN-54/MPCh-607	"
7.	Dwuchromian potasowy techn.	RN-53/MPCh-154	"
8.	Dwuchromian sodowy techn.	RN-53/MPCh-155	"
9.	Fosforan jednoamonowy techn.	RN-53/MPCh-156	CZP Nieorganiczn.
10.	Herbatox	RN-52/MPCh-112	CZP Syntezy Chem.
11.	Kwas azotowy 63 i 50%	RN-53/MPCh-217	"
12.	" " 96 i 48%	RN-53/MPCh-218	"
13.	" solny techn.	RN-54/MPCh-110	CZP Syntezy Chem.
14.	" solny techn. specjalny	RN-54/MPCh-111	"
15.	Podsiarczyny sodowy (hydrosulfit)	RN-53/MPCh-053	CZP Barwn. i Pólpr.
16.	Siarczan cynkowy techn.	RN-53/MPCh-165	CZP Nieorganiczn.
17.	Siarczan glinowy techn.	RN-53/MPCh-160	"
18.	Siarczan sodowy bezwodny techn.	RN-53/MPCh-159	"
19.	Soda bezwodna	RN-53/MPCh-161	"
20.	Szkło wodne potasowe	RN-52/MPCh-034	"
21.	Wapno chlorowane	RN-53/MPCh-164	"
22.	Węglan barowy techn.	RN-52/MPCh-032	"
23.	Woda amoniakalna z amoniaku syntetycznego	RN-53/MPCh-219	CZP Syntezy Chem.
24.	Woda utleniona techniczna i farmaceutyczna 30%	RN-52/MPCh-028	CZP Nieorganiczn.
Nawozy sztuczne			
1.	Azotniak	RN-55/MPCh-575	CZP Syntezy Chem.
2.	Saletra amonowa	RN-54/MPCh-608	"
3.	Saletra sodowa rolnicza 15,5%	RN-53/MPCh-222	"
4.	Saletra wapniowa	RN-53/MPCh-223	"
5.	Wapnamon 15,5%	RN-53/MPCh-221	"

Ze świata

ZMIANY WYSTĘPUJĄCE W ELASTOMERACH WSKUTEK PROMIENIOWANIA KOBALTU 60

Gehman S., Hobbs L., *Rubber World* 130, 643 (1954)

Działanie promieniowania o dużej energii ze źródeł radioaktywnych na elastomery i plastomery jest tematem badań ostatnich lat. Wystarczy wymienić studia nad wpływem promieniowania stosu atomowego (Davidson 1948) lub sztucznie wytworzonej wiązki elektronów (Lawton 1953) oraz głośne dziś prace Charlesbygo (od 1952 r.) dotyczące różnego rodzaju substancji spolimeryzowanych, w ich liczbie polietyleny. Te ostatnie ujmują zagadnienie w szerokim zakresie nie tylko notując dostrzeżone zjawiska, lecz również wchodząc w istotę zachodzących reakcji i zmian, powstających w polimerach węglowodorowych pod wpływem promieniowania. Zmiany idą zasadniczo w jednym z dwóch kierunków: tworzenia wiązań poprzecznych międzyłańcuchowych albo degradacji polimeru. Promieniowanie pochodzące ze stosu atomowego ma charakter złożony; związane z nim są komplikacje niejednorodności samego promieniowania, wzrostu temperatury radioaktywności wzbudzonej w naświetlanych próbkach. Stąd w niektórych pracach zaznacza się dążenie do stosowania jednorodnego promieniowania, np. promieniowań gamma (Ryan 1953), jakie dają pewne pierwiastki radioaktywne np. kobalt 60. Praca Gehmana i Hobbsa jest systematycznym studium działania dużych dawek promieniowania gamma na kauczuk naturalny, różne kauczuki syntetyczne i takie polimery, jak tiokol, hypalon, polietylen itd. w warunkach wyspecyfikowanych co do typu i dawki naświetlania, temperatury doświadczeń i wyeliminowania wpływu tlenu (ozonu). Źródłem promieniowania był tu układ prętów kobaltu 60 o aktywności 10.000 curie promieniowania gamma o długości fali nieco mniejszej od długości promieniowań rentgenowskich. Naświetlane próbki znajdowały się w atmosferze azotu w opakowaniu z błony polietylenowej

lub w eksykatorze. Temperaturę podczas naświetlania utrzymywano w granicach 15–21°C. Dawka promieniowania stosowana w doświadczeniach wynosiła 10^8 r. e. p.), co odpowiada działaniu promieniowań gamma w ciągu 500–1000 godzin. Dla promieniowania kobaltu 60 r. e. p. jest w przybliżeniu równoważny $1,6 \times 10^9$ fotonów/cm². Odpowiednio przygotowane próbki mieszanek wulkanizowanych lub niewulkanizowanych poddawano po naświetlaniu badaniom wytrzymałościowym (oznaczanie modułu, wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia przy zerwaniu); w ten sam sposób badano próbki nienaświetlane. Porównanie danych pomiarowych przed i po intensywnym naświetlaniu różnych elastomerów promieniami gamma pozwoliło na wyciągnięcie szeregu wniosków. W większości przypadków widoczny jest wzrost modułu i zmniejszenie wydłużenia przy zerwaniu, co wskazuje na charakter zmian strukturalnych w kierunku przeważającego usieciowania; wytrzymałość na rozciąganie zmniejsza się zwykle. W przypadku surowego kauczuku naturalnego uderza bardzo duża zmiana właściwości wytrzymałościowych w kierunku charakteryzującym wyraźnie usieciowanie jako początkową wulkanizację. Na ogół widać, że kauczuk naturalny wytrzymuje wspomnianą dawkę promieniowania lepiej niż inne wulkanizowane elastomery. Niektóre z nich (np. tiokol) wykazują zmiany o charakterze degradacyjnym. Co się tyczy mechanizmu reakcji naświetlania Charlesby i inni tłumaczą go jako proces powodowany w cząsteczce elastomeru przez wolne rodniki, które prowadzą do tworzenia mostków. Na skutki działania promieniowania w mieszkankach poza rodzajem elastomeru wywierają także wpływ inne ich składniki.

W. W.

^{*}) r. e. p. — Roentgen equivalent physical — ilość promieniowania jonizującego powodująca przy absorpcji w tkance przyrost energii 93 ergów na gram tkanki.

Kronika

ZASOPISMO „PRZEMYSŁ CHEMICZNY” W OKRESIE MIĘDZYWOJENNYM I W OSTATNIM DZIESIĘCIOLECIU

Rok 1955 zamyka dziesięciolecie wznowienia wydawania czasopisma „Przemysł Chemiczny” po wyzwoleniu, zamyka on jednocześnie okres 33 lat istnienia czasopisma od momentu, kiedy w r. 1917 pojawił się we Lwowie pierwszy rocznik pt. „Metan”, organ Towarzystwa do Badań Technicznych Metan sp. z o. o.

Czasopismo, które w roku 1920 zmieniło tytuł na „Przemysł Chemiczny” a od r. 1922 stało się organem Chemicznego Instytutu Badawczego, było wydawane bez przerwy do r. 1939, w którym to roku wydano jako ostatni nr 7—8.

W okresie tych niespełna 23 lat czasopismo umieściło 909 artykułów. Autorów było 473.

Pierwsze dwanaście roczników do r. 1928 włącznie o formacie A5 zawierało (garmoni) 3.906 kolumn

Pozostałe jedenaście roczników o formacie A4 zawierało (garmoni) 4.568 „ „

W objętości poszczególnych roczników zaobserwować można brak systematycznego wzrostu, występują wyraźne skoki; wpływają na to prawdopodobnie warunki polityczne, jak zmniejszenie więcej niż o połowę objętości III rocznika „Metanu” (r. 1919) w stosunku do dwóch pierwszych roczników, a następnie koniunkturalne — np. poważny spadek objętości w latach 1931, 1932, 1933.

Przeprowadzona powierzchownie, niemerytoryczna analiza czasopisma z okresu międzywojennego wykazuje zaznaczające się jakby 3 okresy.

Okres pierwszy to trzy lata istnienia „Metanu” we Lwowie, okres przed połączeniem zaborów. Pismo ma charakter ściśle technologiczny, ale ogranicza się przede wszystkim do tematyki przemysłu naftowego, gazu ziemnego, w pewnym stopniu omawia przemysł soli potasowych.

Grono autorów jest niesłychanie ograniczone. W wiadomościach bieżących podawane są prawie wyłącznie sprawozdania ze spółek przemysłowych, zestawienia cen i dane statystyczne produktów naftowych.

W drugim okresie od r. 1920 do 1924 włącznie tematyka rozszerza się znacznie. Pojawiają się zagadnienia związane z przemysłem węglowym, poruszane są problemy nawozowe,

przemysł azotowy, produkcja kwasu siarkowego (również z gipsu), chemiczna przeróbka drewna, przemysł tłuszczowy, spożywczy, przemysł barwników, badania surowców krajowych (jak fosforyty), spotyka się artykuły o aparaturze chemicznej, o pirogenacji ropy naftowej, problemy destylacji, a także zagadnienia przemysłu cukrowniczego, cementowego itp.

Te pięć roczników, choć niewielka jest ich objętość, odznacza się wybitnie technologicznym charakterem, zwłaszcza rok 1922 i 1923. Wiadomości bieżące nabierają bardziej ogólnego charakteru, przynoszą nowości ekonomiczne, handlowe i naukowe, obok oczywiście wiadomości z przedsiębiorstw, rozporządzeń, ustaw celnych itp. Dział sprawozdawczy podaje sprawozdania z prasy zagranicznej, w omawianych 5 rocznikach wyłącznie niemieckiej. Dobrze referowane jest życie stowarzyszeń, zwłaszcza Polskiego Towarzystwa Chemicznego. W dziale „Z ruchu wydawniczego” omawiane są niektóre czasopisma i podawane krótkie wzmianki o książkach wydanych.

Międzynarodowym i krajowym konferencjom chemicznym i pokrewnym poświęca się dużo uwagi. W roczniku VI (1922 r.) sporo miejsca zajmuje historia powstania Chemicznego Instytutu Badawczego i likwidacji działalności spółki „Metan”. Od rocznika VII (r. 1923) dość systematycznie zdaje się sprawę z piśmiennictwa polskiego w dziedzinie chemii.

Od r. 1924 czasopismo zaczyna podawać spis chemicznych patentów polskich kolejno, bez wyboru i bez dłuższych omówień. W niektórych artykułach przejawia się niepokój o kadry naukowe i badania oraz apel o środki na te cele.

Organem Chemicznego Instytutu Badawczego „Przemysł Chemiczny” staje się w r. 1922, ale charakter swój zmienia i rozpoczyna jakby trzeci okres w r. 1925. Czasopismo zatracza swój wybitnie technologiczny charakter i staje się głównie odbiciem prac Instytutu. Tematyka różni się od tematyki okresu poprzedniego tym, że z jednej strony rozszerzyła się o niektóre zagadnienia, jak materiały wybuchowe, flotacja, oleje smarowe, gazy generatorowe, włókiennictwo, przemysł celulozowy, skórzany, naukowa organizacja pracy, słownictwo chemiczne, a w ostatnich latach nawet zagadnienia kauczuku i żywic syntetycznych, z drugiej zaś, że wszystkie te zagadnienia przemysłowe zacieśniono ze względu na dużą ilość bardzo obszer-nych prac ściśle badawczych drukowanych często przez kwar-

tały i półroczna, jak np. prace na temat fizykochemicznych własności i klasyfikacji węgla i koksu i badań mieszanek spirytusowych. W ten sposób przy organicznej w ogóle objętości na zagadnienia innych branż przemysłu pozostaje stosunkowo mało miejsca, zwłaszcza, że może zbyt wiele kolumn przeznaczona się również na ogłaszanie sprawozdań i bilansów Instytutu oraz obficie ilustrowaną zdjęciami szczegółową i obszerną kronikę obchodów w tym Instytucie.

Wiadomości bieżące przekształcone potem w „Kronikę Chemiczną” prowadzone są w sposób ciekawy, podają wiadomości z kraju i zagranicy. Podawane są również sporadycznie wiadomości ze Związku Radzieckiego. Dział sprawozdawczy obejmujący przegląd prasy zagranicznej rozszerzył teraz swój zasięg na prasę francuską, angielską, amerykańską. Dział ten jest prowadzony systematycznie zagadnieniami i jest dość obszerny. Recenzje z książek, bardzo często również obcojęzycznych, umieszczane są nadal na ogół w postaci krótkich wzmianek, rzadko zdarzają się recenzje wyczerpujące. I w tym okresie „Przemysł Chemiczny” dobrze referuje życie Stowarzyszenia i Polskiego Towarzystwa Chemicznego, podaje sprawozdania ze zjazdów i przynosi komunikaty o działalności Polskiej Akademii Umiejętności.

W powojennym dziesięcioleciu istnienia czasopisma „Przemysł Chemiczny” obserwujemy również jakby dwa okresy.

W okresie pierwszym od września r. 1945 do końca r. 1949 czasopismo wydawane jest przez Centralny Zarząd Przemysłu Chemicznego i jest jego organem oraz organem SIŁTPChem.

W okresie tym wydano 52 numery o objętości 2190 stron drukowane garmontem, w tym 12 zeszytów branżowych obejmujących: przemysł nieorganiczny, kwas siarkowy, nawozy sztuczne (2 zeszyty) insektycydy, koksochemię, barwniki, gumę, materiały wybuchowe, farby i lakiery, farmaceutyki i masy plastyczne. W r. 1948 wydano zeszyt polsko-czechosłowacki, a w Pradze — czesko-polski; do pierwszego z nich materiałów dostarczyła redakcja czasopisma „Chemický Obzor”, do drugiego — redakcja „Przemysłu Chemicznego”. W tych pierwszych rocznikach ilość autorów z terenu była duża — przekraczała 60%.

Monograficzne zeszyty branżowe miały specjalne znaczenie w tym okresie, gdyż zastępowały jeszcze wówczas mało dostępną prasę fachową zagraniczną oraz braki w technicznej literaturze przed pełnym uruchomieniem wydawnictw książkowych. W okresie tym czasopismo rozpoczęło również wydawanie bibliografii polskich wydawnictw chemicznych, co kontynuowano jeszcze w r. 1951, a w dalszych rocznikach zaniechano wobec stworzenia odpowiedniego wydawnictwa książkowego w ramach PWT.

W ramach Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego przy redakcji czasopisma „Przemysł Chemiczny” powstała pierwsza chemiczna komórka wydawnicza, która wydała między innymi pierwszy po wyzwoleniu „Kalendarz Chemiczny” oraz częściowo wydała, a częściowo przygotowała do druku wydawnictwo „Chemia i Technika” przejęte następnie przez Państwowe Wydawnictwa Techniczne.

W okresie tego pięciolecia czasopismo starało się w pierwszym rzędzie organizować rzesze techniczno-chemiczne wokół zagadnień przyszłego planu 6-letniego.

W r. 1949 w grudniu odbyła się narada z czytelnikami czasopisma. Wykazała ona, że czasopismo nie zawsze dostarczało czytelnikom odpowiedniej pomocy w opanowaniu planów technicznych; jako braki czasopisma podkreślono również niedostateczną ilość artykułów omawiających metody analityczne i brak systematycznego przeglądu prasy zagranicznej i osiągnięć światowych.

Poczynając od 1 stycznia 1950 r. wydawanie czasopisma przejmuje Naczelna Organizacja Techniczna, do której przechodzi całkowicie administracja i techniczna strona wydawnictwa.

W tymże roku rozpoczyna się systematyczna współpraca z Głównym Instytutem Chemii Przemysłowej, który dostarcza do każdego zeszytu Biuletyny z prac swoich zakładów, Biuletyn GICH P, przekształcony potem w Biuletyn Placówek Naukowo-Badawczych MPChem, ukazywał się systematycznie w „Przemysle Chemicznym” do maja 1954 r. Następnie, na podstawie uchwały narady z czytelnikami, ze względu na rozszerzenie udziału instytutów w treści czasopisma, zamiechano wyodrębnienia tego działu. Od nr 10/1950 zaczęto również dołączać do czasopisma „Przegląd Bibliograficzny Chemii”, przemianowany następnie na „Przegląd Dokumentacyjny Chemii”.

W styczniu r. 1952 „Przemysł Chemiczny” staje się organem Ministerstwa Przemysłu Chemicznego.

Dnia 3 marca 1954 r. odbyła się konferencja redakcji z czytelnikami czasopisma, a dnia 23 kwietnia tegoż roku konferencja z przedstawicielami instytutów ładawczych MPChem. W roku tym pod wpływem tych konferencji położono specjalny nacisk na poprawę szaty graficznej czasopisma przez ulepszenie wykonania rysunków, zmianę czcionek w tytułach, zmianę układu czasopisma i uzyskano znaczną poprawę w tym zakresie.

Ogółem w ciągu dziesięciolecia (do 31 grudnia 1954 r.) do „Przemysłu Chemicznego” pisało 640 autorów.

Roczniki dziesięciolecia przedstawiają się ilościowo w sposób następujący:

Rocznik	Ilość kolumn	Ilość artyk.	% autorów z terenu	% prac oryg.	Rodzaj druku
1945	96	16	60	—	garmont
1946	244	38	„	—	„
1947	536	84	„	—	„
1948	696	123	„	—	„
1949	618	110	„	—	„
1950	768	118	„	—	„
1951	746	123	50	49	„
1952	590	123	40	46	od 1/2 roku petit
1953	656	151	40	59	„
1954	614	158	46	71	„
Przegląd Dokumentacyjny Chemii	324				
	5.888	1.044			

Zadania czasopisma w okresie dziesięciolecia były bardzo duże, zwłaszcza gdy stało się ono organem MPChem i ma za zadanie obsłużyć całego ogromnego resortu z jego różnorodną tematyką, a także przemysłu koksochemicznego. Organ postępu technicznego w przemyśle chemicznym musi być ściśle związany z placówkami badawczymi MPChem, które są przecież pionierami postępu w resorcie. Z podanego zestawienia widać, że w miarę rozwoju instytutów wzrasta w czasopiśmie ilość prac badawczych.

Planowaną coroczną tematykę czasopismo niezawsze zdawało w pełni zrealizować i nie zawsze była to realizacja pełnowartościowa.

W okresie tym na ogół odstąpiono od wydawania zeszytów branżowych wychodząc z założenia, że światowa literatura chemiczna jest już dostępna ogółowi chemików, a książkowe wydawnictwa chemiczne stoją już obecnie na poziomie. Były odstępowania od tej zasady, np. nr 7 w r. 1953 poświęcono specjalnie pracom nad przeróbką smoły z węgla kamiennego z zakładu prof. W. Świętosławskiego. Pod koniec omawianego okresu, po konferencji z czytelnikami, nastąpił znów nawrót opinii do zeszytów monograficznych, czemu dano w r. 1954 wyraz przez zeszyty branżowe: farmaceutyczny, zeszyt tworzyw sztucznych oraz numer poświęcony przemysłowi kwasu siarkowego i nawozów fosforowych.

Tematyka w stosunku do r. 1950 rozszerza się znacznie, wprowadzono nowe działy. Widoczne są wysiłki w celu zmobilizowania artykułów techniczno-ekonomicznych, omawiających zagadnienia racjonalizacji i współzawodnictwa pracy, wymianę doświadczeń, problemy bezpieczeństwa pracy. Realizacja tych działów jest niestety bardzo trudna. Autorzy piszący dobre artykuły ekonomiczne są bardzo nieliczni, a chcąc wykonać plan z zakresu racjonalizacji czy bezpieczeństwa pracy umieszczano czasem prace niezupełnie na poziomie.

Wszelkie poważne wydarzenia kulturalne czy gospodarcze tego okresu w mniejszym lub większym stopniu, w lepszej lub słabszej formie znajdowały jednak stałe oddźwięk na łamach czasopisma.

Wydarzenia o znaczeniu narodowym, jak I Kongres Nauki Polskiej, wytyczne dla inżynierów i techników oparte na uchwałach poszczególnych Plenum KC PZPR, dyrektywy II Zjazdu PZPR, czy też węższe branżowe wytyczne konferencji partyjno-technicznych były podkreślane w tych rocznikach.

W „Przemysle Chemicznym” z tego okresu znajdujemy również odbicie wszelkich narad naukowo-technicznych chemicznych i pośrednio z chemią związanych; zwłaszcza w ostatnich rocznikach dziesięciolecia nie pominięto żadnej z nich (a było

ich wiele) bez dokładnego omówienia z podaniem streszczeń referatów, a często nawet poszczególne prace drukowano in extenso.

Systematycznie również jeden zeszyt w roku (październik lub listopad) poświęcony był Obchodowi Miesiąca Przyjaźni Polsko-Radzieckiej. Charakter zeszytu w rocznikach do 1953 r. włącznie podkreślano przez umieszczanie artykułów omawiających postęp techniczny w ZSRR i obrazujących pomoc Związku Radzieckiego dla Polski. W r. 1954 obok krótkiego okolicznościowego artykułu wstępnego podano szereg korespondencji: ze szkolenia w ZSRR, ze zwiedzania tamtejszych instytucji badawczych oraz z doświadczeń zdobytych przez naszych chemików na praktykach w krajach demokracji ludowej, czyli z tej współpracy z bratnimi narodami, której rzecznikiem i inicjatorem jest Związek Radziecki.

Przeglądając dwa ostatnie roczniki „Przemysłu Chemicznego” natrafiamy w nich na technologiczne problemy omawiające krajową bazę surowcową z uwzględnieniem stopniowego zastępowania surowców importowanych przez krajowe, automatyzację procesów i metody ich kontroli, aparaturę laboratoryjną i przemysłową, normalizację aparatury chemicznej, wykorzystanie odpadów, usuwanie produktów szkodliwych z gazów odlotowych, tworzywa zastępcze, oszczędność tworzyw w budowie aparatury chemicznej, walkę z korozją.

Z poszczególnych branż przemysłu chemicznego dużo miejsca poświęcono kierunkom rozwoju przemysłu koksochemicznego, przeróbce i rozdzielaniu produktów ze smoły węglowej. Znajdujemy również zagadnienie węgla brunatnych, problem zgazowania paliw stałych i kilka sprawozdań z prac nad metodą Fischera-Tropscha, a także nad olejami smarowymi otrzymywanymi z tej syntezy. Przemysł kwasu siarkowego i nawozów fosforowych jest specjalnie dobrze reprezentowany; podawane są rozważania na temat przyszłych planów produkcyjnych i właściwego asortymentu nawozów oraz problemy technologiczne, takie jak np. otrzymywanie fluoru przy produkcji superfosfatu, granulacja superfosfatu, produkcja termofosfatu magnezowego z apatytu i serpentynu itp.

Chociaż w węższym zakresie poruszane są również niektóre zagadnienia dotyczące nawozów azotowych. Badania z zakresu przemysłu sodowego występują w postaci paru prac. Dużo również miejsca udzielono przemysłowi tworzyw sztucznych umieszczając liczne prace z zakresu otrzymywania poszczególnych nowych produktów i ich zastosowania, a także podając koncepcję stosowania tworzyw sztucznych w przemyśle budowlanym, głównie w postaci klejów do drewna i metali. Czasopismo omawiało w tym okresie również dość szeroko nowe polskie środki farmaceutyczne, podało szereg sprawozdań z zakresu prac badawczych w dziedzinie pokostów i lakierów. Poruszono również problem wosków syntetycznych.

Wzrastająca współpraca z instytucjami przyczyniła się do wzrostu ilości prac omawiających nowe produkty i nowe procesy. Natomiast daje się nadal odczuwać brak bliższej współpracy z chemikiem z ruchu, który mógłby podać realne trudności z wprowadzaniem do przemysłu tych nowych procesów, z utrzymywaniem reżimów technologicznych, z wyzyskaniem mocy produkcyjnej itp.

Składa się na to szereg czynników. Jakkolwiek 640 autorów w ciągu dziesięciolecia to liczba niemała, są jednak duże trudności ze zdobywaniem wartościowego materiału do druku zwłaszcza z terenu.

Przeciążeni obowiązkami zawodowymi wyrobieni już autorzy z trudem znajdują czas na napisanie artykułu, a — poruszana na naradzie z czytelnikami w r. 1954 — potrzeba szkolenia młodej kadry autorów jest bardzo trudna w realizacji. Poza tym, jak się zdaje, ciąży nad zakładami niewłaściwe zrozumienie zagadnienia kontroli prasy, które sprawia, że władze zakładowe często przeciwdziałają się publikacji takich zagadnień, które szeroko omawiane są na łamach prasy zarówno w ZSRR jak w krajach demokracji ludowej.

Niekompletne i niesystematyczne jest też informowanie przez „Przemysł Chemiczny” czytelnika o postępie światowym.

Na konferencji w dn. 23 kwietnia 1954 r. z przedstawicielami Departamentu Techniki MPChem i instytucji ustalono, że placówki badawcze MPChem będą dostarczały zarówno artykuły referatowe, jak systematyczne wyciągi z prasy zagranicznej do działów „Ze Świata” i „Kroniki zagranicznej”. Na tymże posiedzeniu zobowiązano Departament Techniki do organizowania materiałów do działu wymiany doświadczeń, jak również do włączenia do współpracy z czasopiśmem orga-

nizacji biur projektowych dla dostarczania materiałów o charakterze techno-ekonomicznym. Niestety wszystkie te uchwały nie zostały dotychczas zrealizowane.

Na duże trudności napotyka uzyskanie korespondencji z terenu i ożywienie wymiany doświadczeń pomimo mobilizacji w tym kierunku pomocy SITPChem; to wciągnięcie do współpracy terenu miało na celu dwukrotnie w r. 1950 zorganizowana ankietą zrywająca chemików do bliźszego zainteresowania się czasopiśmem, ankietą która pozostała bez echa. To było również celem zwołania w grudniu 1949 r. oraz w marcu i kwietniu 1954 r. konferencji z czytelnikami.

Wpływ tych konferencji był bezwzględnie pozytywny, ujawnił wiele braków i niedociągnięć czasopisma, zarówno technicznych jak i tematycznych. Jednak wnioski dotyczące tematyki i rodzaju artykułów można realizować jedynie z pomocą autorów, w oparciu o współpracę wszystkich chemików. Jakże słusznie powiedział na marcowej naradzie jeden z poważnych czytelników — czasopismo jest takie, jakim my chemicy je zrobimy.

Przy tej okazji nie można nie poruszyć jeszcze jednego czynnika, który w pewnym stopniu utrudnia prasie technicznej zdobywanie materiału, a mianowicie — sprawy niewspółmiernie niskiego honorarium.

O zniesienie rozbieżności w opłacaniu artykułów w czasopiśmach i publikacjach książkowych zabiegają usilnie wszystkie redakcje czasopiśm technicznych i jest nadzieja, że sprawa zostanie w końcu pomyślnie załatwiona.

Jako organ polskiego postępu technicznego w przemyśle chemicznym „Przemysł Chemiczny” jest również czasopiśmem, które informuje zagranicę o polskich osiągnięciach, o naszym udziale w postępie światowym.

Przez okres dziesięciolecia prowadzona jest wymiana z redakcjami czasopiśm zagranicznych w 15 krajach obejmująca 37 czasopiśm i periodyków.

Na poszczególne kraje wymiana ta rozkłada się w sposób następujący:

Kraj	Ilość tytułów
1. ZSRR	10
2. Anglia	7
3. Austria	2
4. Belgia	1
5. Czechosłowacja	1
6. Finlandia	1
7. Francja	2
8. Włochy	2
9. Jugosławia	1
10. NRD	3
11. Niemcy Zachodnie	1
12. Rumunia	2
13. Szwajcaria	1
14. Węgry	2
15. Stany Zjednoczone	1
Razem	37

Czasopismo jest dobrze znane za granicą i szeroko cytowane. Poza periodykami bibliograficznymi, jak: „Referativnyj Żurnal”, „Chimia i Chemiczeskaja Tehnologija”, „Zentralblatt”, „Documentare Tehnica”, „Chemical Abstracts”, „Chemical Current Papers”, spotykamy się z cytowaniem prac autorów „Przemysłu Chemicznego” zarówno w krajach demokracji ludowej jak na zachodzie. Z krajów kapitalistycznych napotykano w okresie dziesięciolecia na wzmianki i streszczenia artykułów „Przemysłu Chemicznego” w „Industrie Chimique Belge”, „Chimie & Industrie”, „India Rubber Journal”, „Erdöl und Kohle”, „Chimia”, „Oesterreichische Chemiker Zeitung”, a specjalnie często i obszernie w pismach angielskich: „Industrial Chemist” i „Chemical Products”. Nawet zachodniemieckie pismo „Chemische Industrie”, które przerwało z „Przemysłem Chemicznym” wymianę, w swych ekonomicznych wiadomościach często powołuje się na to czasopismo. „Chemische Technik” — organ przemysłu chemicznego w NRD — cytuje również często artykuły „Przemysłu Chemicznego”, a w roku ubiegłym podawało przedruki kilku prac in extenso.

W tymże czasopiśmie drukowana była w r. ub. praca prof. T. Urbańskiego o nitroparafinaх — napisana przez autora na prośbę redakcji „Przemysłu Chemicznego”. „Przemysł Chemiczny” zaś drukował w r. 1954 artykuł nadesłany przez Węgierkie Towarzystwo Chemiczne o otrzymywaniu fluoru przy produkcji superfosfatu.

Ta, zainicjowana już przez czasopiśmo polskie w r. 1948 z Czechosłowacją, bezpośrednia współpraca między redakcja-

mi czasopism z krajów demokracji ludowej będzie kontynuowana, choć jest ona dość skomplikowana ze względu na trudności z obu stron ze zmobilizowaniem odpowiedniego materiału.

Dając historyczną charakterystykę 33 lat istnienia czasopisma chemicznego, trzeba sobie zdać sprawę z różnicy zadań, jakie stały przed nim w okresie międzywojennym i po wyzwoleniu. Różnice wynikają przede wszystkim z różnic ustroju społecznego.

Przed wojną, kiedy 80% przedsiębiorstw przemysłu chemicznego było w rękach prywatnych, czasopismo było przede wszystkim organem Chemicznego Instytutu Badawczego i nie miało, jak w chwili obecnej, trudnego i wyraźnie wytkniętego celu dopomagania całemu polskiemu przemysłowi chemicznemu. Stopień rozwoju krajowego przemysłu chemicznego stał również na poziomie o wiele niższym, nie miał zakrojonych tak potężnych zadań, jak w okresie powojennym. Prywatne firmy chemiczne stanowiące ekspozytury firm zagranicznych otrzymywały od swych zagranicznych centrali gotowe recepty i przepisy postępowania, firmy znajdujące się w rękach Polaków opierały się przeważnie na licencjach zagranicznych.

Zadaniem czasopisma chemicznego było publikowanie polskich prac badawczych o charakterze bardziej przemysłowym niż umieszczane w „Rocznikach Chemii” oraz informowanie czytelnika-chemika o osiągnięciach krajowych i zagranicznych.

Zupełnie jednak inne, znacznie większe wymagania stawia się „Przemysłowi Chemicznemu” w chwili obecnej. Ma ono uprzedzać plany gospodarcze i dopomagać w ich realizacji, mobilizować chemików do rozwiązywania zagadnień technologicznych, wskazywać na błędy, prowokować do krytyki i samokrytyki, propagować racjonalizację, upowszechniać nowe i ulepszone metody pracy, pomagać w przestrzeganiu reżimów technologicznych, być rzecznikiem bezpieczeństwa i higieny pracy.

Kierując się wskazaniem Rządu i Partii czasopismo powinno zawsze zwracać uwagę chemików ku najbardziej aktualnym w danej chwili kluczowym zagadnieniom, jak np. ostatnio współpraca miasta ze wsią, obniżka kosztów własnych, zagadnienie zdolności produkcyjnej zakładów itp. Czasopismo musi podejmować te zagadnienia, które trzeba pilnie w danej chwili rozwiązać, jak np. problem ścieków przemysłowych, wykorzystanie odpadów itd.

W okresie, gdy zadanie chemika polegało na organizowaniu poszczególnego przedsiębiorstwa, „Przemysł Chemiczny” nie miał takich zadań, jakie stanęły przed nim teraz, gdy udziałem chemika stało się planowanie i rozwiązywanie problemów w skali ogólnonarodowej.

Przy porównaniu 23 roczników przedwojennych z 10 rocznikami po wyzwoleniu przede wszystkim rzuca się w oczy różnica ilościowa:

909 artykułów w ciągu 23 lat	473 autorów w ciągu 23 lat
1044 „ „ 10 „	640 „ „ 10 „

Objętość po przeliczeniu na format A 4 w ciągu 23 lat — 6521 kolumn.

Objętość po przeliczeniu 1565 kolumn petitem na garmont w ciągu 10 lat — 6375 kolumn.

Poza tym „Przemysł Chemiczny” w okresie do 39 r. drukował cały szereg prac z zakresu przemysłu spożywczego, tłuszczowego, skórzanego, włókienniczego, papierniczego, cementowego itp., co oczywiście zmniejszało ilość miejsca na tematykę ściśle chemiczną. Obecnie mamy więcej czasopism specjalnych, jak: „Materiały Budowlane”, „Przegląd Papierniczy”, „Przegląd Skórzany”, „Przemysł Włókienniczy”, „Przemysł Spożywczy”^{*}), oddających pod tym względem tematykę „Przemysłu Chemicznego”. Przy znacznie więc zwiększonej objętości czasopismo obecne jest w stanie dokładniej obsłużyć resort przemysłu chemicznego, dać więcej materiału i materiał bardziej różnorodny, a przez to zainteresować szersze rzesze czytelników-chemików.

Choć czasopismo obecne jest bardziej związane z przemysłem chemicznym jako całością i tylko z tym przemysłem, wykazuje ono dużo podobieństwa z czasopismem przedwojennym z tego okresu, który nazwaliśmy trzecim w historii jego rozwoju. Tu i tam spotykamy dużo prac badawczych, cho-

ciaż w dzisiejszym „Przemysle Chemicznym” dotyczą one znacznie większej ilości dziedzin, gdyż badania idą bardziej wszechstronnie w różnych kierunkach.

Tematyka jest podobna, jednak inaczej ustawiona, inne posiada rozwiązania i w innej skali.

Dziś nie spotykamy na ogół w czasopiśmie długich sprawozdań z badań w artykułach ciągnących się przez szereg zeszytów, gdyż uważa się, że takie prace powinny być ogłaszane w wydawnictwach specjalnych.

Poza tym oczywiście — zgodnie z tym co wyżej powiedziano — „Przemysł Chemiczny” teraz porusza cały szereg takich zagadnień, których nie było na łamach prasy fachowej przed r. 1939.

Należałoby natomiast przejść od przedwojennego czasopisma systematycznie i tematycznie ujęty dział sprawozdawczy z prasy zagranicznej i referować w czasopiśmie ciekawsze zjazdy zagraniczne, mieć żywą kronikę w życiu stowarzyszeń oraz wprowadzić dział wiadomości personalnych o chemikach krajowych a także zagranicznych.

W roku bieżącym w pewnym stopniu poprawiły się warunki objętości „Przemysłu Chemicznego”. Objętość czasopisma została od połowy roku zwiększona o 8 kolumn miesięcznie, niezależnie od tego poprawi się ona jeszcze, gdyż już w r. 1956 należy się liczyć z wyodrębnieniem kwartalnika analitycznego (międzyresortowego) jako pierwszego czasopisma branżowego; w dalszej perspektywie wyodrębnią swe własne organy przemysł tworzyw sztucznych i koksochemia.

Reasumując można ująć najpoważniejsze niedociągnięcia czasopisma „Przemysł Chemiczny” w ostatnim dziesięcioleciu w sposób następujący:

1. Niedostateczne naświetlenie problemów nurtujących przemysł; brak prac omawiających trudności technologiczne.
2. Niewystarczająca ilość artykułów techno-ekonomicznych.
3. Niedostateczny stopień upowszechnienia wymiany doświadczeń.
4. Dorywcza i niekompletna informacja o postępie światowym.

W chwili obecnej nasuwają się następujące wytyczne:

- Skoncentrować tematykę wokół problemów planu 5-letniego, zarówno już rozwiązanych jak nierozwiązanych jeszcze.
- Uzyskać lepsze powiązanie z terenem.
- Uaktualnić i ożywić zarówno kronikę krajową, jak wiadomości ze świata.

Z POBYTU MINISTRA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO ZSRR W POLSCE

Dnia 28 kwietnia przybył do Polski Minister Przemysłu Chemicznego ZSRR Siergiej Tichomirow, któremu towarzyszyli Dyrektor Departamentu Techniki Władimir Oficerow i Dyrektor Departamentu Współpracy Gospodarczej z Zagranicą Fiodor Gołowanow.

Podczas swego pobytu w Polsce goście radzieccy wzięli udział w przeddzień Święta 1 Maja w uroczystości zakończenia etapu wstępnej eksploatacji i rozpoczęcia normalnej produkcji dwu wytwórni Zakładów Chemicznych „Oświęcim”: karbidu i syntetycznego kwasu octowego. Na uroczystości tej byli również obecni Minister Przemysłu Chemicznego Bolesław Rumiński, wiceministrowie Bronisław Taban i Adam Kowalski i wiceprezes Rady Ministrów Stanisław Łopot.

Oba te wyżej wspomniane obiekty zostały wybudowane i uruchomione przy wydatnej pomocy Związku Radzieckiego. O rozmiarach pomocy radzieckiej świadczy fakt, że nadesłana na budowę dokumentacja obejmowała 33 tomy, przy czym większość urządzeń — to dostawy radzieckie. Piec karbidowy, największa i najbardziej nowoczesna jednostka tego typu w Polsce, wyposażony jest w radziecką automatykę, a obsługa pieca kieruje tabością procesu technologicznego z jednego pomieszczenia z tablicami o dziesiątkach zegarów i urządzeń pomiarowych. Podobne urządzenia znajdują się również w wytwórni syntetycznego kwasu octowego, przy czym produkcja tego cennego produktu pokrywa obecnie całe zapotrzebowanie krajowe.

Goście radzieccy byli również obecni podczas swego pobytu w Zakładach Oświęcimskich na uroczystej akademii 1-majowej. W swoim przemówieniu na tej uroczystości minister Tichomirow stwierdził m. in., że wzajemna współpraca przemysłu chemicznego Polski i Związku Radzieckiego jest wyrazem realizacji układu polsko-radzieckiego zawartego przed 10 laty.

^{*}) W okresie międzywojennym Instytut Fermentacyjny wydawał co prawda pismo „Przemysł Rolny”, które początkowo obsługiwało przemysły: gorzelniczy i ziemniaczany, następnie objęło również przemysł mleczarski i fermentacyjny; nie dawało ono jednak całokształtu przemysłu spożywczego.

Przemawiający na akademii wiceprezes Rady Ministrów Stanisław Łopot podkreślił, że dzięki współpracy polsko-radzieckiej będą uruchomione dalsze wielkie obiekty produkcyjne w Zakładach Oświęcimskich, jak nowa wytwórnia syntetycznej benzyny, wytwórnia syntetycznego kauczuku oraz wytwórnia mas plastycznych.

Na akademii 60 przodujących budowniczych oraz członków załogi produkcyjnej Zakładów Oświęcimskich zostało udekorowanych wysokimi odznaczeniami państwowymi.

Podczas swego pobytu w Polsce min. Tichomirow i towarzyszący mu dyrektorzy departamentów Ministerstwa Przemysłu Chemicznego: jak Zakłady Przemysłu Azotowego „Kędzierzyn”, Zakłady im. Findera w Chorzowie, Fabryka Sadzy w Gliwicach, Zakłady „Boruta” w Zgierzu, Zakłady im. F. Dzierżyńskiego w Tarnowie. W Warszawie goście radzieccy odwiedzili instytuty chemiczne, gdzie zapoznali się z pracami polskich naukowców, których zaznajomili również z osiągnięciami naukowców radzieckich.

W Stalinogrodzie odbyło się spotkanie min. Tichomirowa z aktywnym partyjnym i gospodarczym przemysłu chemicznego z okręgu śląskiego. Po 10-dniowym pobycie delegacja radziecka opuściła Polskę dn. 8 maja.

NARADA ROBOCZA W SPRAWIE ŚCIEKÓW I WODY

Dnia 26.IV br. odbyła się w Ministerstwie Przemysłu Chemicznego I Narada robocza w sprawie ścieków, zorganizowana przez specjalną komórkę dla spraw wody i ścieków przy tymże Ministerstwie.

Na Naradę przybyli przedstawiciele wszystkich centralnych zarządów i również instytutów naukowo-badawczych.

Przewodnictwo na Naradzie objął mgr Nowakowski, główny technolog dla spraw wody i ścieków przy Ministerstwie Przemysłu Chemicznego, który otwierając naradę zaznaczył, że zagadnienie ścieków przemysłowych przez wzgląd na wielkie szkody, jakie wywołuje w ogólnonarodowej gospodarce, stało się jednym z czołowych zagadnień przemysłu.

Wprowadzeniem do Narady był referat inż. Kohuta z Zakładów Chemicznych „Oświęcim”, który w roku 1954 odbył praktykę w NRD i Czechach i miał możność zapoznania się z gospodarką ściekową w tych krajach.

Zakres tematyki wyjazdowej obejmował dla inż. Kohuta właściwie jedynie ścieki fenolowe, jednak wnioski jego dotyczą również innych zagadnień. W NRD i CSR sytuacja na odcinku ścieków nie jest lepsza niż u nas, a często nawet o wiele gorsza, aczkolwiek kraje te dysponują większą kadrą dobrych fachowców, posiadających duże doświadczenie w zakresie istniejących oczyszczalni ścieków. Powodem takiego stanu rzeczy są zaniedbania okresu przedwojennego i słabe zainteresowanie czynników państwowych (brak kredytów na budowę i rozbudowę urządzeń oczyszczających) już w okresie powojennym. Brak wody dla zaopatrzenia ludności i celów przemysłowych spowodował jednak większe zainteresowanie władz.

Najważniejszym zadaniem, podobnie jak u nas, jest w tych krajach oczyszczanie ścieków fenolowych. Sprawa analitycznych metod oznaczania fenoli pozostaje jednak wciąż otwartą. Dla oczyszczenia ścieków fenolowych zamierza się nadal stosować metody ekstrakcyjne i destylacyjne dla odzysku fenoli oraz metody sorpcyjne na materiałach odpadkowych dla doczyszczania ścieków fenolowych. Odrzuca się natomiast metody oksydacyjne przy pomocy ozonu i dwutlenku chloru, a metody biologiczne uważa się jako możliwe do przyjęcia jedynie w wypadku niemożliwości stosowania innych metod.

Zupełne usuwanie fenoli ze ścieków uważa się ze względu ekonomicznego za niesłuszne.

Dopuszczalny stopień groźnych zanieczyszczeń ustalają dla poszczególnych zakładów czynniki państwowe wraz z przemysłowymi. Podstawowe badania w zakresie oczyszczania ścieków, prowadzone przez zakłady przemysłowe, wyższe uczelnie i instytuty specjalistyczne, wykazują brak koordynacji. Jedyne czeskie coroczne konferencje fenolowe są wszechstronną i szczerą wymianą doświadczeń na wysokim poziomie.

Zarówno w Czechach jak w NRD największy wysiłek w rozwiązanie problemu ściekowego wkłada przemysł.

Dla ostatecznego rozwiązania sprawy oczyszczania ścieków przemysłowych obrano następujące wytyczne:

Zespoły najlepszych fachowców dobierają dla ścieków powtarzalnych konkretne metody oczyszczania, które będą obowiązywały po zatwierdzeniu ich przez resortowe ministerstwo. Zakłady duże, jak np. kombinaty przemysłowe rozwiązane są pojedynczo, przy czym korzysta się z pomocy instytutów i wyższych uczelni.

Po wysłuchaniu referatu inż. Kohuta przystąpiono do ożywionej dyskusji, w której m. in. poruszona została sprawa istnienia w wielu zakładach przemysłowych ogólnospławnej sieci kanalizacyjnej, przy czym akcentowano, że w nowych zakładach należy bezwzględnie wprowadzić rozdział sieci kanalizacyjnej.

Podkreślono również w dyskusji, że, w przeciwieństwie do zagranicznych zakładów przemysłowych, u nas sprawy ścieków nie są rozwiązywane przez technologów. Akcentowana również była konieczność rozpatrywania w skali państwowej problemu ścieków fenolowych i siarczanowych jako wywołujących korozję. Na ogół narzekano na brak ogólnych instrukcji.

Narady robocze w sprawie ścieków mają się odbywać periodycznie w odstępach mniej więcej półrocznych. Odbycie następnej konferencji planowane jest w jednym z zakładów przemysłowych.

Z DZIAŁALNOŚCI ODDZIAŁU WARSZAWSKIEGO SNTITPCHEM

W dniu 30 marca br. odbyło się Walne Zgromadzenie członków Oddziału Warszawskiego SNTITPCHEM w gmachu NOT Warszawa, ul. Czackiego 3/5, na którym omówiono działalność Oddziału za okres 6.4.54 — 30.3.55 oraz wybrano nowy Zarząd Oddziału na rok 1955/56.

W ciągu ubiegłych 5 kwartałów działalność Oddziału Warszawskiego oparta była na planie pracy przyjętym w dn. 6.4.54 r. przez Walne Zgromadzenie. Plan był opracowany i realizowany zgodnie z wytycznymi IX Plenum KC PZPR, Uchwałami II Zjazdu PZPR oraz zaleceniami objętymi rezolucją Walnego Zgromadzenia.

Podstawowymi kierunkami pracy kół i Zarządu Oddziału była walka o postęp techniczny, wzrost wydajności pracy i obniżenie kosztów własnych.

W ustępującym Zarządzie Oddziału pracowali koledzy: M. Haber (przewodniczący), W. Holtrup (I zastępca przewodniczącego), D. Markuse (II zastępca przewodniczącego), D. Zielińska (sekretarz), W. Topolska (skarbnik), K. Hryniuk (Kom. T. Ochr. Pracy), A. Zboiński (Kom. Koordynacji Działalności Kół Zakładowych), J. Kucharski (Kom. Odczytowo-Szkoleniowa), kol. Z. Gondek (Kom. Postępu Techn.) oraz dokooptowani członkowie Zarządu koledzy: W. Ejmowski, Z. Lewicka, W. Wiśniewski, A. Gajewski i K. Tarkówna.

Wzrost ilości członków i kół ukształtował się powyżej liczby planowanych a mianowicie:

planowana ilość członków wynosiła	1050
rzeczywista ilość członków wynosiła na dzień 30.3.55	1444
planowana liczba kół wynosiła	25
rzeczywista liczba kół wynosiła na dzień 30.3.55	24 ÷ 3 grupy

W roku 1954 Koła Zakładowe zorganizowały 30 brygad inżynieryjno-robotniczych. Dużym sukcesem Stowarzyszenia było złożenie przez członków kół zakładowych 356 projektów racjonalizatorskich. IChO zgłosił 32 wniosków, z których 10 dotyczyło nowej aparatury o dużym znaczeniu dla przemysłu chemicznego. Członkowie Koła „Tarchomin” zgłosili 14 wniosków racjonalizatorskich na ogólną sumę 9 milionów złotych. Członkowie Koła przy Zakładach Przemysłu Gumowego w Piaśtownie złożyli 29 projektów, których wartość wynosi około 500 tysięcy złotych. Koło w Chodakowskich Zakładach Włókien Sztucznych zorganizowało 3 brygady z udziałem 9 członków oraz złożyło 84 wnioski racjonalizatorskie. W Zakładach Przemysłu Gumowego w Piaśtownie koledzy: Roman, Blaszyński i Jankowski osiągnęli znaczne oszczędności przez wprowadzenie surowców zastępczych i skrócenie czasu przy operacjach technologicznych.

Komisja odczytowa zaplanowała na rok 1954 łącznie 56 odczytów. Plan wykonano w 200% pomimo trudności natury formalnej i finansowej. Liczba 108 odczytów obejmowała referaty płatne i bezpłatne, jak również wygłaszane w ramach MOPPR.

Tematyka wygłoszonych referatów była różna, jak różne były zainteresowania członków kół zakładowych. Poziom odczytów w instytutach utrzymywany był na poziomie naukowym, większość odczytów w przekroju całego Oddziału — na poziomie średnim.

Wysiłki Zarządu Oddziału Koncentrowały się głównie na ożywieniu działalności kół wokół zadań postawionych w planach pracy. Organem powołanym przez Zarząd Oddziału była Komisja Koordynacji, która rozstrząsała opiekę nad kołami. Z uwagi na decydujące znaczenie działalności kół, praca jej była ściśle powiązana z Prezydium Zarządu i Zarządem. Wysiłki skierowane były na wizytacje istniejących słabszych kół, instruktaż doraźny oraz otwieranie kół nowych. Miało to na celu lepsze powiązanie z terenem, zapewnienie większej operatywności w oddziaływaniu na pracę kół zakładowych.

Na 50 planowanych lustracji kół zakładowych odbyło się 20. W IV kwartale przeprowadzono akcję przygotowawczą do zebrań sprawozdawczo-wyborczych i zorganizowano jedno zebranie z przewodniczącymi kół zakładowych, wytypowano kolegów i ustalono imienny wykaz opiekunów nad akcją zebrań sprawozdawczo-wyborczych.

W okresie sprawozdawczym zaznaczył się niewątpliwie duży postęp w pracy kół. Czynnikiem, który sprzyjał rozwojowi tej pracy, był ogólny wzrost aktywności inżynierów i techników wokół realizacji zadań wskazanych przez III Zjazd PZPR. Jednak, jak wynika z nadsyłanych kwartalnych sprawozdań, znaczna część kół nadal bądź pracuje w oderwaniu nie informując Zarządu Oddziału o swych pracach i osiągnięciach, bądź też nie przejawia żadnej działalności na terenie swego zakładu.

Jeżeli chodzi o wykonanie poszczególnych zadań, wynikających z planów pracy, to można stwierdzić, że planowane zadania były wykonane w kołach ponadplanowo:

	wykonanie	plan
odczyty	108	56
kursy	14	3
brygady inż.-robotnicze	30	25
projekty racjonalizatorskie	356	120
zobowiązania indywidualne	222	400
zobowiązania zespołowe	198	80
opieka nad bibliotekami	13	8
konkursy	4	2
narady w zakładach pracy poświęcone wymianie doświadczeń	6	4
prenumerata ulgowa	322	300

Wymiana doświadczeń międzyzakładowych oraz współpraca z instytutami naukowo-badawczymi nie została w dostateczny sposób postawiona w kołach i należycie przez nie doceniona. Jakkolwiek duża ilość kół zakładowych, tych podstawowych komórek Stowarzyszenia, jest już niesłychanie ważnym osiągnięciem, to jednak dopiero należyte uaktywnienie tych kół będzie miało zasadnicze znaczenie.

Natomiast większość kół po pełnym zapалу okresie organizacyjnym zamiera, lub wykazuje nikłą działalność. Wskazuje to na fakt, że Uchwała Nr 394 Prezydium Rządu z dn. 30 maja 53 r. nie jest w pełni realizowana na tym odcinku. W całym szeregu wypadków obserwuje się ze strony kół zakładowych brak współpracy z podstawowymi organizacjami partyjnymi i związkami zawodowymi. Częstym wypadkiem jest również brak poparcia dla pracy koła przez dyrekcję zakładów czy instytutów. Na zasadzie analizy działalności poszczególnych kół zakładowych należy podzielić je na 3 kategorie:

I Koła aktywne, gdzie praca rozwija się pomyślnie i właściwie,

II Koła małoaktywne, gdzie praca rozwija się w powolnym tempie,

III Koła, które nie przejawiają żadnej działalności.

Do kategorii I należy zaliczyć:

1. Koło Zakładowe przy IChO,
2. " " „Chodaków”,
3. " " „Tarchomin”.

Do kategorii II należą:

1. Koło Zakładowe przy Zakładach Przemysłu Gumowego w Piastowie,
2. Koło „Motor”,
3. " przy Instytucie Barwników i Półproduktów,
4. " przy Instytucie Tworzyw Sztucznych,
5. " przy Instytucie Przemysłu Gumowego,
6. " przy Centralnym Zarządzie Zbytu MPChem,
7. " przy Warszawskich Zakładach Przemysłu Gumowego.

Dla wyróżniających się w pracy kolegów SNTITPChem Zarząd Oddziału zakupił nagrody w postaci książek technicznych, które zostały wręczone na Walnym Zgromadzeniu 30.III.55 r.

Na zebraniu w dniu 30 marca br., po dyskusji nad działalnością Zarządu Oddziału Warszawskiego SNTITPChem, zebrani uchwalili jednomyślnie następującą rezolucję:

W celu zapewnienia realizacji podstawowych zadań przemysłu na odcinku wykonania zadań produkcyjnych, podniesienia postępu technicznego, wzrostu wydajności pracy i obniżki kosztów własnych konieczne jest postawienie prac kół zakładowych i oddziału SNTITPChem na wyższym poziomie organizacyjnym.

W związku z tym:

Walne Zgromadzenie Oddziału Warszawskiego uchwała:

1. Zapewnić kolektywność prac Zarządu Oddziału i Zarządu Kół Zakładowych przez:
 - a) regularne odbywanie protokołowanych zebrań Zarządu przynajmniej raz w miesiącu w pełnym komplecie,
 - b) wyciąganie sankcji organizacyjnych w stosunku do członków Zarządu nieaktywnych lub naruszających dyscyplinę pracy Zarządu.
2. Zacieśnić współpracę między Zarządem Oddziału a kołami zakładowymi przez:
 - a) utrzymywanie stałego kontaktu z kołami drogą lustracji i udziału delegatów Oddziału w ogólnych zebraniach kół,
 - b) organizowanie w Oddziale narad Zarządu z przewodniczącymi i sekretarzami kół, w celu wymiany doświadczeń między kołami;
 - c) organizowanie w Oddziale odczytów, pogadanek, kursów, wycieczek krajowych i zagranicznych oraz imprez towarzyskich dla członków kół.
3. Zacieśnić współpracę kół z kierownictwem zakładów pracy i powiązać pracę koła z problematyką zakładu.
4. Włączyć koła do pracy nad projektem 5-letniego planu postępu technicznego.
5. Ożywić udział kół w pracy nad realizacją Uchwały Prezydium Rządu w sprawie BHP.
6. Nawiązać współpracę ze związkami zawodowymi i kierownictwem zakładów pracy na odcinku poprawy warunków socjalno-bytowych dla aktywistów SNTITPChem (mieszkania, wczas itp.).
7. W programie prac kół uwzględnić w pierwszym rzędzie opiekę nad młodzieżą, pomoc w podnoszeniu jej kwalifikacji zawodowych oraz włączenie jej do czynnej pracy w Stowarzyszeniu.
8. W większym stopniu wykorzystywać wyjazdy zagraniczne członków kół dla ożywienia pracy kół oraz dla zacieśnienia współpracy przemysłowej z zagranicą.
9. Zapewnić członkom Stowarzyszenia prawo pierwszeństwa i ulgi w nabywaniu literatury technicznej krajowej i zagranicznej.

Nowoobрани na rok 1955/56 Zarząd Oddziału ukonstytuował się w sposób następujący:

1. Kol. Holtorp Wiesław — ITS
— Przewodniczący
2. " Golanko Jan — BPP „Erg”
— I Zastępca Przewodniczącego
3. " Zielińska Daniela — MPG
— II Zastępca Przewodniczącego
4. " Ordon Jerzy — PKN
— Sekretarz
5. " Sochacka Róża — IB i P
— Skarbnik
6. " Kucharski Józef — IChO
— Przewodn. Komisji P. T.
7. " Adamowicz Irena — MPChem
— O. S.
8. " Hryniuk Kazimierz — CZZbytu
— BHP
9. " Zboński Antoni — CLTL
— Koord. i Współ.
10. " Tarkówna Krystyna — „Tarchomin”
— Członek Komisji P. T.
11. " Sapalski Felicjan — „Chodaków”
— P. T.
12. " Otawski Henryk — „Drobprojekt”
— P. T.

UCHWAŁY KOLEGIUM I KIEROWNICTWA RESORTU MINISTRA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO ZA I KWARTAŁ 1955 R.

- I. Na szczególną uwagę zasługuje uchwała Kolegium Nr 1 z posiedzenia w dniach 28—29.I.55 i 8—9.II.55 r. w sprawie najważniejszych zadań Resortu w zakresie produkcji i obniżki kosztów na r. 1955 ze szczególnym uwzględnieniem zadań I kwartału.

Na podstawie oceny kierownictwa poszczególnych centralnych zarządów i zarządów przemysłu w przeprowadzonej dyskusji stwierdzono, że ustalone na r. 1955 zadania produkcyjne są w pełni realne i wykonywane są na ogół pomyślnie już od miesiąca stycznia br. Dyskusja ujawniła jednak pewne zagrożenia istniejące jeszcze na niektórych odcinkach.

W związku z tym podjęto postanowienia dla wszystkich przemysłów, podległych MPChem celem zabezpieczenia realizacji zadań na odcinkach zagrożonych ze szczególnym uwzględnieniem zadań w zakresie planu obniżki kosztów.

Na czoło wysunęły się takie zagadnienia, jak:

1. Dostawa nawozów azotowych w sezonie wiosennym 1954/55
 2. Zwiększenie dozoru nad wykonawstwem inwestycyjnym w ZPA Kędzierzyn, ZChem Oświęcim i przemyśle nieorganicznym
 3. Uporządkowanie gospodarki surowcowej i wzmocnienie dyscypliny technologicznej w przemyśle kwasu siarkowego i nawozów fosforowych.
 4. Poprawa jakości produkcji w przemyśle gumowym
 5. Wykonanie planu produkcji i obniżki kosztów przez przemysł włókien sztucznych (w szczególności przez Tomaszowskie Zakłady Włókien Sztucznych oraz Jeleniogórskie Zakłady Celulozy i Włókien Sztucznych).
 6. Poprawienie wydajności procesu oraz właściwa konserwacja maszyn i urządzeń w przemyśle sodowym
- II. Kolegium MPChem, które odbyło się w Zakładach Azotowych im. F. Dzierżyńskiego w Tarnowie w dn. 26.III.br. w sprawie rozpowszechniania przodujących metod pracy — posiada specjalny charakter i znaczenie dla przemysłu chemicznego.

Uchwała Kolegium Nr 2 stwierdza bowiem, że „dotychczasowe kierowanie i opieka nad ruchem współzawodnictwa, w którym szczególną rolę winny odegrać przodujące nowatorskie metody pracy — była w resorcie przemysłu chemicznego niedostateczna”.

Pomimo takiej niepomyślnej oceny, stwierdza się jednak, że powstał w przemyśle chemicznym — z oddolnej inicjatywy robotników i techników — szereg przodujących metod i form pracy, jak np. metody: Dąbrowy i Wrony w ZA Tarnów, Piekelnego w przemyśle kwasu siarkowego i nawozów fosforowych, sióstr Gorzkowskich w przemyśle włókien sztucznych i inne.

Kolegium uznało, że metody te mogą znaleźć szerokie zastosowanie i w poważnym stopniu pomóc do wykonania zadań produkcyjnych, w szczególności metoda Dąbrowy i Wrony dla zakładów podległych Centr. Zarz. Przem. Synt. Chem. Uchwała zobowiązuje Dyrektora Centr. Zarz. Przem. Chem. Uchwała zobowiązuje Dyrektora Centr. Zarz. Przem. Synt. Chem. do rozpowszechniania tej metody, Dyrektorów Centr. Zarz. Przem. Nieorg., Centr. Zarz. Przem. Kw. Siark. i Naw. Fosf. oraz Centr. Zarz. Przem. Barwn. i Półprod. do rozpoczęcia prac celem adaptacji metody Dąbrowy i Wrony w podległych im zakładach produkcyjnych oraz do włączenia się do całości prac, których celem jest wprowadzenie nowych metod pracy.

Kolegium oceniło pozytywnie wkład załogi ZA Tarnów oraz Oddziału Stow. Inż. i Techników Przem. Chem. w Tarnowie w dziedzinie opracowania i wprowadzenia nowych metod pracy, wyraziło uznanie inicjatorom nowej metody oraz przyznało im nagrody pieniężne.

Kolegium, jakie odbyło się w ZA Tarnów, pozwala przewidywać, że przy pomocy i pod kontrolą Resortu socjalistyczne współzawodnictwo pracy i rozwój nowych przodujących metod pracy w przemyśle chemicznym staną się zagadnieniami o zasadniczym znaczeniu i wpływie na pracę przemysłu.

- III. Celem zapewnienia dalszego wzrostu poziomu technicznego w przemyśle chemicznym Kolegium MPChem w dn. 1.III.br. odbyło posiedzenie w sprawie zadań w zakresie postępu technicznego na rok 1955.

Uchwała Nr 3 zawiera szereg postanowień o charakterze ogólnym, jak np.:

— Opracowanie wstępnego kosztorysu i bilansu urządzeń dla zasadniczych kierunków mechanizacji.

— Ustalenie wykazu procesów technologicznych, wymagających ze względu na przestarzałe metody i wysokie koszty wytwarzania — modernizacji i usprawnień.

Zabezpieczenie w odpowiednich terminach szkolenia załóg dla produkcji nowopodejmowanych oraz wprowadzenie do operatywnych planów instytutów tematyki zapewniającej pomoc zakładom przy rozruchach.

Zabezpieczenie pomocy Instytutów dla zakładów w zakresie poprawy wskaźników zużycia i jakości podstawowych wyrobów.

Uchwała ta obejmuje poza tym postanowienia szczegółowe zobowiązujące poszczególne przemysły do poprawienia w roku 1955 technologii produkcji i rozszerzenia asortymentu konkretnych wyrobów, np.: karbatów, płyt winidurowych, armatury winidurowej, które mogą być stosowane jako materiały zastępcze.

CHEMIA NA WYSTAWIE PT. „POSTĘP TECHNICZNY W SŁUŻBIE CZŁOWIEKA” W PAŁACU KULTURY I NAUKI IM. STALINA W WARSZAWIE

Otwarcie powyższej wystawy nastąpi dn. 22 lipca br. — w uroczystym dniu przekazania przez Związek Radziecki Polsce Ludowej Pałacu Kultury i Nauki.

Bardzo ciekawie przedstawiać się będzie na Wystawie dział Polskiej Chemii, gdzie zobrazowane będą główne kierunki polskiego przemysłu chemicznego na bazie własnych surowców: węgla, soli, kamienia wapiennego i siarki.

Zgodnie z ogólnymi wytycznymi Wystawy w dziale chemicznym uwzględnione będą przede wszystkim: wielka synteza chemiczna, przemysł farmaceutyczny, przemysł nawozów sztucznych, przemysł włókien sztucznych, przemysł gumowy, przemysł tworzyw sztucznych, przemysł barwników i półproduktów oraz przemysł farb i lakierów. Są to branże, które w pierwszym rzędzie dotyczą służby człowieka, przy czym całość eksponatów ma na względzie zaopatrzenie mas pracujących.

Znaczenie przemysłu chemicznego w całokształcie gospodarki narodowej obrazują ogromne fotosy oddziałów produkcyjnych Zakładów Chemicznych w Dworach k/Oświęcimia, Kędzierzyna, Rokity, Wizowa, Gorzowa i Jeleniej Góry i liczne eksponaty półproduktów i produktów tychże zakładów.

Jakkolwiek sala wystawowa posiada powierzchnię 280 m², a wysokość jej wynosi 8,5 m, jednak nie dało się w niej zmieścić eksponatów, obejmujących całokształt produkcji różnych branż chemicznych.

W dziale Wielkiej Syntezy Chemicznej zobaczymy więc tylko woski syntetyczne, kwasy tłuszczowe, kauczuk syntetyczny, polimetakrylan metylu, cykloheksanol.

Z farmaceutyków wystawione zostaną leki przeciwrheumatyczne, nasercowe, środki antyalergiczne, leki krwiotwórcze wzmacniające, witaminy itp. Troskę o plony w rolnictwie wyraża liczny asortyment nawozów sztucznych i środków ochrony roślin.

Wystawione włókna (wiskozowe, kazeinowe, poliamidowe), barwniki, garbniki, część asortymentu tworzyw sztucznych oraz wyrobów gumowych wskażą na wielki udział chemii w zaopatrywaniu szerokich mas w odzież.

Pokazany będzie na wystawie również duży asortyment tworzyw sztucznych, przemysłu gumowego, farb i lakierów, który wskazuje na udział chemii w rozwoju ciężkiego przemysłu (maszyny ciężkie, samochody, motocykle), i również przemysłu lekkiego (artykuły gospodarstwa domowego i zabawki dziecięce).

Do najciekawszych obiektów Wystawy w sali przemysłu chemicznego należeć będą modele urządzeń produkcyjnych. Modele te będą przedstawiały oddziały produkcyjne częściowo w ruchu z sygnalizacją świetlną zsynchronizowaną ze schematem procesu produkcyjnego, opisem reakcji i przebiegu procesów produkcyjnych.

W budowie są między innymi następujące modele urządzeń produkcyjnych wykonywane przez załogi zakładów przemysłu chemicznego: ciąg karbidowo-azotniakowy przedstawiający proces produkcyjny od pieca karbidowego z elektrodą ciągłą do załadunku wagonów azotniakiem; ciąg produkcyjny od acetyleny do polichlorku winylu; elektroliza rtęciowa (model elektrolizera rtęciowego ze zbiornikami solanki, kompre-

sor ze zbiornikiem chloru ciekłego, dmuchawa itp); model urządzeń do granulacji superfosfatu; model pieca fluidyzacyjnego; schematyczne ujęcie produkcji włókna poliamidowego (stee-lon) oraz model przedstawiający ciąg produkcji włókien ciętych.

Do najciekawszych modeli w ruchu należeć będzie produkcja fenolu i gamatoxu.

Miernikiem wkładu pracy techników i inżynierów zatrudnionych w Ministerstwie Przemysłu Chemicznego w ciągu X-lecia istnienia Polski Ludowej jest 5675 odznaczeń państwowych, w tym:

Sztandar Pracy II kl.	2
Sztandar Pracy III kl.	15
Krzyż Oficerski Orderu Odrodzenia Polski	10
Krzyż Kawalerski Orderu Odrodzenia Polski	5
Złoty Krzyż Zasługi	173
Srebrny Krzyż Zasługi	834
Brązowy Krzyż Zasługi	847
Medal 10-lecia Polski Ludowej	3789

Chemicy poza tym otrzymali następujące nagrody państwowe:

ROK 1951

- 1 nagroda zespołowa I stopnia w dziale postępu technicznego
- 1 nagroda zespołowa II stopnia w dziale postępu technicznego
- 3 nagrody zespołowe III stopnia w dziale nauki

ROK 1952

- 5 nagród zespołowych III stopnia w dziale postępu technicznego
- 4 nagrody zespołowe III stopnia w dziale postępu technicznego

ROK 1953

- 1 nagroda I stopnia w dziale postępu technicznego
- 2 nagrody zespołowe II stopnia w dziale nauki
- 3 nagrody zespołowe II stopnia w dziale postępu technicznego
- 2 nagrody zespołowe III stopnia w dziale postępu technicznego



Polska chemia na XXIV Międzynarodowych Targach Poznańskich

Na poprzednich Targach Poznańskich (1950) polska chemia reprezentowana była stosunkowo skromnie, nie wyróżniając się ani istniejącą już niewątpliwie wtedy ważnością swoich funkcji w całości przemysłu państwowego, ani wielkością i ważnością reprezentowanych problemów gospodarczych, ani rozmachem zapowiadającego się rozwoju.

Toteż na tle innych przemysłów krajowych i zagranicznych

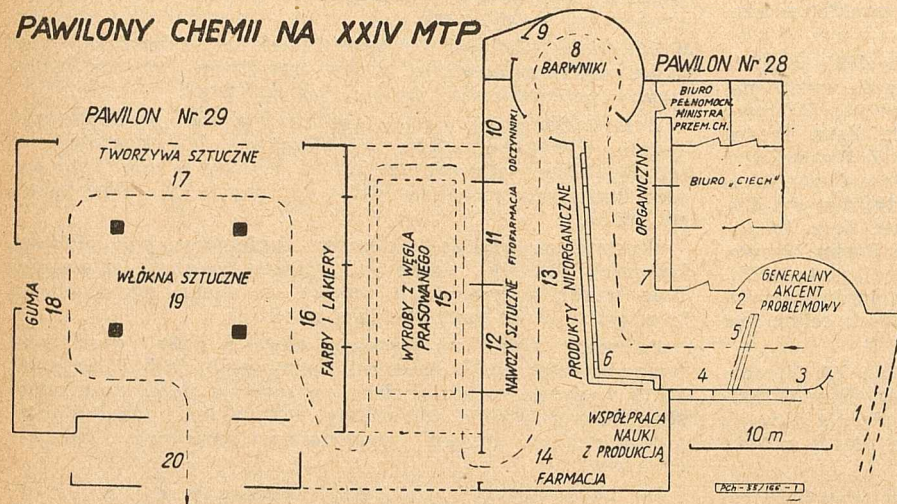
przemysłów, drugi z kolei po przemyśle węglowym przemysł narodowy, obejmujący swą ekspozycją artykuły węglowodorne i poważny dział wyrobów z węgla prasowanego. Polski przemysł chemiczny reprezentuje właściwie w ten sposób najważniejsze gałęzie gospodarki narodowej.

Temu awansowi przemysłu chemicznego towarzyszyć będzie na obecnych Targach Poznańskich odpowiedni poziom

wystawiennictwa zarówno pod względem ilości branż jak ich różnorodności. Ekspozycje te dadzą wymowny obraz osiągnięć dziesięciolecia odbudowy, zilustrują ogromne wzmoczenie zaopatrzenia rynku wewnętrznego i przede wszystkim wypuklą ogromne możliwości aktywizacji polskiego eksportu. Akcentem głównym pawilonu chemicznego będzie podkreślenie znaczenia chemii dla przyszłości całokształtu naszego przemysłu i przedstawienie problemu współpracy nauki z przemysłem. Terenem ekspozycji polskiego przemysłu chemicznego na tegorocznych Targach Poznańskich będą dwa pawilony (nr 28 i 29) te same, którymi dysponował przemysł chemiczny i farmaceutyczny na Targach poprzednich

Całość ekspozycji towarowej obejmie 12 działów branżowych, które odpowiadają mniej więcej zarządom przemysłu chemicznego: (chemia nieorganiczna, chemia organiczna, barwniki, odczynniki, fitofarmacja, nawozy sztuczne, farmacja, węgiel prasowany, przemysł gumowy, włókna sztuczne, tworzywa sztuczne, farby i lakiery). Poza tym gazy techniczne i sprzęt spawalniczy wystawione będą w pawilonie Przemysłu Maszynowego.

PAWILONY CHEMII NA XXIV MTP



pawilon chemii oceniono jako mierny, nazywając go po prostu „kopciuszkiem” pawilonów wystawowych.

Na obecnych Targach Poznańskich polski przemysł chemiczny występuje po raz pierwszy jako jeden z naczynych

I. CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROTECHNIKA, KATALIZA

204 W 541.183 IChO
Boncz-Brujewicz W. L., Wolkienstejn F. F. (AN. SSSR, Inst. fizycznej chemii): **Pojęcie „powierzchni niejednorodnej” w teoriach adsorpcji.** „Ponięcie „nieodnorodno powierzchni w teoriach adsorpcji”. Z. fiz. Chim., t. 28, nr 7, lip. 54, s. 1219; B5, 6 str., 9 poz. bibl. — Autorzy wskazują, że w procesach adsorpcji istnieje współzależność między adsorbentem a ciałem adsorbowanym Dlatego: 1. Nawet w przypadku energetycznie jednorodnej powierzchni i przy braku wzajemnego oddziaływania na siebie cząsteczek ciała adsorbowanego proces adsorpcji może nie przebiegać zgodnie z teorią Langmuira; 2. Charakter izoterm adsorpcji zależy od natury zarówno adsorbentu, jak i ciała adsorbowanego; 3. „Funkcja rozdziału”, używana w statystycznej teorii powierzchni niejednorodnych, w rzeczywistości charakteryzuje nie tylko adsorbent, lecz cały układ: adsorbent + ciało adsorbowane.

205 W 541.128:547.542.1:542.941.7 IChO
Chromow S. I., Balenkowa Je., S. Akiszin P. A. (Łab. organ. Chimii im. N. D. Zielinskowo Moskowsko gosud. uniw. im. M. W. Łomonosowa): **Przemiany kontaktowe 1-metylo-1-butylo-cykloheksanu w obecności węgla platynowanego.** „Kontaktowanie priewrasczenja 1-mietil-1-butil-ciklogieksana w prisutstwie platinirowannowo ugla”. Dokl. Akad. Nauk SSSR., t. 97, nr 1, lip. 54, s. 103; B5, 3,5 str., 1 wyk., 3 tabl., 5 poz. bibl. — W pracy opisano wyniki katalitycznej reakcji dehydrogenizacji 1-metylo-1-butylo-cykloheksanu, przeprowadzanej w temp. 320° nad 10%-ym węglem platynowanym. Nieprzereagowany surowiec oddzielano drogą chromatograficzną, a produkty rozdzielano w kolumnie, odpowiadającej 40 półkom teoretycznym. W produktach reakcji znaleziono toluen, butylo-benzen, naftalen, o- i m-ksyleny.

206 W 541.127.1:547.214:542.943 IChO
Lubarskij G. D., Mierilajni S. K., Pszecejkij S. Ja. (Fiz. Chim. Institut im. L. Ja Karpowa, Moskwa): **Kinetyka odwodorniania n-butanu.** „Kinietika degidrirowanija n-butana”. Z. fiz. Chim., t. 28, nr 7, lip. 54, s. 1272; B5, 8 str., 3 wyk., 5 tabl., 5 poz. bibl. — Badano kinetykę reakcji odwodorniania butanu metodą dynamiczną nad katalizatorem glinowo-chromowym, (6% Cr₂O₃) w granicach temp. 460–500°C i przy cząstkowym ciśnieniu par substratu 0,1–0,5 atm. Produkty reakcji — α i β-butyleny oznaczano sumarycznie przez absorpcję 22% H₂SO₄. Szybkość reakcji daje się opisać równaniem $w = kc_1/c_2^{0.5}$, gdzie c_1 — stężenie końcowe butanu, c_2 — stężenie końcowe butyleny po przejściu nad kontaktem; jej pozorna energia aktywacji, wynosi 40 ± 1/Kcal/mol. Produkty reakcji — butyleny i wodór — hamują szybkość reakcji.

207 W 541.127.1:547.313.4:542.943 IChO
Szczegłowa N. A., Pszecejkij S. Ja (Fiz.-Chim. Inst. im. Karpowa, Moskwa): **Kinetyka odwodorniania n-butyleny.** „Kinietika degidrirowanija n-butilena”. Z. fiz. Chim., t. 28, nr 7, lip. 54, s. 1280; B5, 5,5 str., 3 wyk., 6 tabl., 2 poz. bibl. — Badano kinetykę reakcji odwodorniania butyleny (mieszanina izomerów α, β-trans i β-cis) metodą dynamiczną nad katalizatorem glinowochromowym w granicach temp. 450–500°C i przy początkowym ciśnieniu cząstkowym par substratu 0,05 do 0,3 atm. Przebieg szybkości reakcji daje się opisać równaniem $w = kc_2$ (gdzie c_2 — stężeniu butyleny). Jej pozorna energia aktywacji wynosi 27 ± 1 kcal/mol. Stwierdzono jedynie minimalny wpływ produktów reakcji — butadienu i wodoru — na szybkość reakcji.

208 W 547.212:541.124:665.582.092.57 IChO
Cimino A., Bondort M., Taylor H. (Princeton Univ. Princeton, N. J.): **Uwodornienie rozkładowe etanu na katalizatorach żelaznych z dodatkiem alkaliów i bez.** „Ethane hydrogenation cracking on iron catalysts with and without alkali”. J. phys. Chem. (Easton, Pa), mies., t. 58, nr 9, wrześ. 54, s. 796; A4, 4 str., 7 tabl., 10 poz. bibl. — Badano katalityczne uwodornienie rozkładowe etanu na katalizatorach żelaznych w temp. 200–280°C i wpływ na reakcję promotorów alkalicznych w ilości 0,05% do 0,6% K₂O lub Li₂O. Początkowe ciśnienie etanu około 5 cm Hg, wodoru około 40 cm Hg. Wyprowadzono równanie kinetyczne, obrazujące przebieg reakcji i wpływ

promotorów. Wg autorów, najpowszeźniejszym stadium reakcji warunkującym jej szybkość, jest zerwanie wiązania między węglami (pod wpływem reakcji z wodorem) w rodniku typu (C₂H_x)_a, zaadsorbowanym na powierzchni katalizatora. Mechanizm ten pozwala wytłumaczyć rolę promotorów alkalicznych w procesie Fischer-Tropscha.

209 W 541.183:661.183.12 IChO
Towbin M. W., Djałłowickaja A. G. (A. N. USSR, Inst. gidrobiologii, Kijew): **Dynamika adsorpcji wymiennej na kationitach.** „Dinamika obmiennoj adsorpcji na kationitach”. Z. fiz. Chim., t. 28, nr 9, wrześ. 54, s. 1539; B5, 7,5 str., 8 wyk., 5 tabl., 9 poz. bibl. — Badano kinetykę wymiany jonów na wofatyce „P” uwzględniając wpływ szeregu parametrów, jak: szybkość przepływu roztworu, wielkość ziarna, wysokość złoża. Szybkość wymiany jonów jest uzależniona od szybkości dyfuzji jonu w dwóch etapach: 1. dyfuzji z roztworu do powierzchni wymiennicza; 2. dyfuzji z powierzchni do wnętrza wymiennicza. Na początku reakcji wymiany szybkość jej zależy od szybkości dyfuzji w pierwszym etapie, przy zbliżaniu się do równowagi — w drugim etapie. Przy stężeniach jonu w wymienniczu, odległych od stężeń równowagi, słuszny jest

wzór: $t = \frac{a_{\infty}}{K} \ln \frac{a_{\infty}}{a_{\infty} - a}$, gdzie t — czas; a_{∞} — stężenie

jonu w wymienniczu w chwili równowagi; a — stężenie w czasie t; K — stała.

210 G 669.743.27 IChN
Dijew N. P., Sioridzee G. Ja., Sieriebriakowa A. W.: **Badanie bilansu napięć w wannach przy elektrolitycznym otrzymywaniu manganu z wodnych roztworów.** „Issledowanije bałansa napriazienij wann pri elektroliticeskom połuczeniji marganca iz wodnych rastworow”. Z. prikl. Chim., t. 27, nr 8, sierp. 54, s. 860; B5, 5 str., 2 rys., 6 tabl., 12 poz. bibl. — Przedstawiono wyniki pomiarów bilansu napięć na fabrycznych wannach, przeprowadzonych w celu obniżenia zużycia energii. Stwierdzono, że przy odpowiednich warunkach można obniżyć potencjał anody do 2,00 V z 2,13–2,33 V, a potencjał katody do 1,36 V z 1,43 V. Przez zmniejszenie oporu elektrolitu i diafragmy można zmniejszyć spadek napięcia o 0,2–0,3 V.

III. CHEMIA ORGANICZNA

211 W 541.127.1:547.562.1 IChO
Joffe I. I. (Inst. organ. połuproduktow i krasitielej im. Worosziłowa, Moskwa): **O mechanizmie niecałkowitego utleniania benzenu.** „O mechanizmie niepołnowo okislenija bienzoła”. Z. fiz. Cim., t. 28, Nr 9, wrześ. 54, s. 1555; B5, 6 str., 1 tabl., 6 poz. bibl. — Na podstawie danych doświadczalnych z własnych prac i literatury, autor dochodzi do wniosku, że reakcja utleniania benzenu na fenol jest reakcją łańcuchową, zapoczątkowywaną pirolitycznym odrywaniem jednego atomu wodoru od pierścienia, i biegnącą poprzez związki nietrwałe typu C₆H₅O₂ — i C₆H₅O—. Przerwania łańcucha następują przy wytworzeniu fenolu z benzenu i ww. nietrwałego związku. Jednocześnie tworzy się może dwufenyl z dwóch rodników fenyłowych. Obliczono energie aktywacji poszczególnych etapów reakcji i wyprowadzono wzory kinetyczne.

212 W 542.943.4:547.592.1 IChO
Bieriezin I., Dienisow Je. T. (Mosk. gosud. uniw. im. M. W. Łomonosowa): **Główne produkty utleniania cykloheksanu tlenem powietrza w fazie ciekłej i ich rola w procesach powstawania faz.** „Osnownyje produkty zidkofaznowo okislenija ciklogieksana kislorodom wozducha i ich rol w processach fazo-obrazowanija”. Dokl. Akad. Nauk SSSR t. 97, nr 2, lip. 54, s. 273; B5, 3 str., 2 tabl., 5 poz. bibl. — Utleniano w autoklawie, pod ciśnieniem 10–100 atm., w temp. 125–155°C cykloheksan tlenem powietrza i badano powstające produkty. Stwierdzono, że w podanych wyżej warunkach głównymi produktami są cykloheksanol i cykloheksanon. Duże zainteresowanie budzi tworzenie się także kwasu kapronowego. Podano schemat przypuszczalnego mechanizmu reakcji prowadzącej do tego związku (poprzez hydronadtlenek cykloheksylu, lub przez oderwanie się atomu wodoru od grupy hydroksylowej cykloheksanolu).

IV. CHEMIA ANALITYCZNA

213 G 541.123.5:546.47:546.48 IChN
Baggot E. R., Willcocks R. G.: **Odzielanie cynku od kadmu ze specjalnym uwzględnieniem oznaczania cynku w kadmie metalicznym.** „The separation of zinc from cadmium with special reference to the determination of zinc in cadmium metal”. *Analyst*, t. 80, nr 946, stycz. 55, s. 53; B5, 11 str., 6 wykr., 6 tabl., 9 poz. bibl. — Zbadano zachowanie się kadmu i cynku w roztworze jodku względem wymiennika anionowego. Wykazano, że kadm i cynk mogą być oddzielone w kolumnie jonitowej przy przepuszczeniu roztworu, zawierającego jednocześnie jony jodkowe i siarczanowe. Tylko w takim wypadku cynk nie tworzy z jodkiem anionu kompleksowego. W ten sposób można oddzielić 1 część cynku od 20 000 części kadmu. W odcieku z kolumny cynk może być oznaczony przy pomocy ditizonu. Podano wyniki doświadczeń i opis metody.

214 W 546.262.3.04:545.728 IChO
Yrjö Kauko, Muharrem Icel (Physikalisch-chemisches Institut der Universität Ankara, Türkei): **Prosta i szybka metoda oznaczania tlenku węgla w powietrzu.** „Eine einfache und schnelle Methode zur Ermittlung des Kohlenmonoxydes in der Luft”. *Z. anal. Chemie*, t. 142, nr 6, 54, s. 401; A5, 5 str., 2 tabl., 18 poz. bibl. — Metoda oznaczania polega na utlenianiu CO do CO₂ za pomocą J₂O₅ (lub mieszaniny MnO₂ i CuO). Ilość CO₂ wylicza się na podstawie zmierzonego potencjometrycz-

nie pH, korzystając ze wzoru $\lg \frac{x}{100} = \frac{E}{0,059} + 0,15$, lub

kolorymetrycznie, korzystając ze wzoru $\lg P = -\text{pH} + 3,871 + 0,0057 t^3 \pm 3,5\%$ wynoszą błędy pierwszego sposobu oznaczania; $\pm 11\%$ wynoszą błędy drugiego sposobu oznaczania.

215 W 545.82:546.56.04 IChO
Nielsch W., Bözl G. (Versuchsanstalt der Fürstlich Hohenzollernschen Hüttenverwaltung Lauchertal): **Nowa fotometryczna metoda oznaczania miedzi za pomocą kwasu nitrylotrójciowego.** „Eine neue photometrische Bestimmungsmethode für Kupfer mit Nitritotriessigsäure”. *Z. anal. Chemie*, t. 142, nr 6, 51, s. 406; A5, 6 str., 5 tabl., 3 wykr., 2 poz. bibl. — Zostały zmierzone za pomocą spektrofotometru roztwory kompleksowe Cu z kwasem nitrylotrójciowym, przy rozmaitych wartościach pH i w różnym zakresie spektralnym. Znalezione maksimum absorpcji dla słabo kwaśnych roztworów w granicach 690—710 mμ, w alkalicznych 640—680 mμ. W zakresie pH 3,2—6,0 ekstynkcja nie zależy od pH, w alkalicznym jest stała przy pH 8,65—9,50. Nadmiar odczynnika jest bez wpływu na ekstynkcję. Obojętny jest rodzaj kwasu i buforu, użyty w reakcji. Spełnione jest prawo Beera w roztworach o pH = 4—5, przy stężeniach 0,04—7,00 mg Cu/l ml.

TECHNOLOGIA NIEORGANICZNA

VI. A. Kwasy, Zasady, Sole, Chemikalia

216 G 661.53:665.511 IChN
Canad: **Amoniak z gazu ziemnego.** „Ammoniak aus Erdgas”. *Chem. Ind.* t. 6, nr 9, wrześ. 54, s. 517; A4, 0,25 str. — Nawiązując do poprzedniej wzmianki w nr 7/1954 *Chem. Ind.* notatka donosi o dalszym planowanym uruchomieniu dwu zakładów w Calgary i Fort Saskatchewan, mających produkować amoniak z gazu ziemnego. Koncern, posiadający zakłady w Calgary, planuje ponadto uruchomienie zakładu produkującego syntetyczny mocznik z gazu ziemnego. W Calgary amoniak ma być produkowany częściowo jako bezwodny NH₃, a częściowo ma służyć do produkcji NH₄NO₃. W Fort Saskatchewan NH₃ ma służyć do zwiększenia produkcji (NH₄)₂SO₄. Podano zdolności produkcyjne obu zakładów oraz bliższe dane o koncernach, realizujących powyższe inwestycje.

217 G 661.461 IChN
Haken W.: **Brom w ogólnosiwiatowej gospodarce chemicznej.** „Brom in der Weltchemiewirtschaft”. *Chem. Industr.*, t. 6, nr 5, maj 54, s. 265; A4, 3,5 str. — Omówiono rozwój produkcji bromu w skali ogólnosiwiatowej od chwili uruchomienia produkcji przemysłowej bromu, tzn. od r. 1865. Szybki rozwój produkcji bromu datuje się od czasu zastosowania bromku

etylenu jako środka przeciwstukowego w paliwach płynnych. W chwili obecnej produkuje się na całym świecie ok. 100 000 t. Br₂/rok. Od roku 1938 produkcja bromu wzrosła 5-krotnie. 90% ogólnej produkcji przerabia się na bromek etylenu. Omówiono szczegółowo zdolności produkcyjne: Niemiec, USA, W. Brytanii, Francji, Japonii, Włoch, Hiszpanii i Izraela. Omówiono główne surowce i stosowane metody produkcji.

218 G 661.461.1 IChN
Piniagin N.: **Otrzymywanie bromu z wody morskiej.** „Potulčenje broma iz morske vode”. (Bock R. *Chem. Ing. Techn.*, t. 25, nr 5, 53, s. 245); *Chim. chimich. Tiechnol.*, nr 6, czerw. 54, s. 52; B5, 2 str., 1 rys., 1 wykr. — Bromki zawarte w wodzie morskiej w ilości 70 mg Br₂/l utlenia się chlorem, następnie wydmuchuje strumieniem powietrza wolny brom. Zamiast dotychczas stosowanego adsorbenta, sody, używa się roztworu SO₂. Pozwala to na pokrycie 2/3 strat kwasu, użytego na zakwaszenie wody morskiej w początkowej fazie procesu. Roztwór z adsorbera, zawierający HBr + H₂SO₄, o stężeniu 200—300 g Br₂/l, poddaje się znowu działaniu chloru i pary wodnej.

219 W 661.93 IChO
Clark A. M.: **Możliwości zastosowania w przemyśle tlenu otrzymywanego na wielką skalę.** „The industrial possibilities of tonnage oxygen”. *Industr. Chemist*, t. 29, nr 345, paźdz. 53, s. 470; A4, 5 str., 1 fot., 1 tabl. 5 poz. bibl. — Podano rozwój metod otrzymywania tlenu na wielką skalę. Omówiono technikę produkcji tlenu o średniej czystości i jej poszczególne etapy: oczyszczanie, ochładzanie i rektyfikację. Przeprowadzono analizę kosztów tlenu, produkowanego omawianym sposobem. Rozpatrzono zastosowanie tego tlenu w metalurgii (wielki piec, produkcja stali) i przemyśle chemicznym (zgazowanie, reakcje utleniania).

VII. TECHNOLOGIA ORGANICZNA

VII. A. Paliwa naturalne i syntetyczne, Smary

220 W 665.582.1.092.57 IChO
Hall C. C.: **Proces Fischer-Tropsch'a i możliwości jego zastosowania.** „The Fischer-Tropsch process and its potential applications”. *Industr. Chemist*, t. 29, nr 344, wrześ. 54, s. 400; A4, 5 str., 2 fot., 14 poz. bibl. — Omówiono ostatnie udoskonalenia techniczne procesu Fischer-Tropsch'a i możliwości rozwojowe. Rozpatrzono produkty, powstające w tym procesie, sposoby otrzymywania gazu syntezowego i jego oczyszczania w różnych metodach. Omówiono zagadnienie katalizatorów. W konkluzji ustalono, że otrzymywanie paliw płynnych tą metodą nie jest ekonomiczne. Ekonomiczniejsze jest połączenie procesu Fischer-Tropsch'a z innymi procesami, lub też przejście z produkcji paliw płynnych na woski itp.

221 W 547.295.5:621.892 IChO
Moncrieff R. W.: **Pochodne kwasu azelainowego w technice smarowania.** „Azelaic acid derivatives in the field of lubrication”. *Industr. Chemist*, t. 30, nr 349, luty 54, s. 51; A4, 5,5 str., 2 tabl., 16 poz. bibl. — Przemysłowe metody otrzymywania kwasu azelainowego, na drodze utleniania kwasów tłuszczowych lub metodą Kessnera, z zastosowaniem NaOH w temp. 475°, oraz jego pochodnych (produkty częściowej estryfikacji, aldehydo-kwasy i inne). Omówiono pochodne kwasu azelainowego, stosowane do smarowania, oraz ich własności (temp. krzepnięcia). Zastosowania smarów azelainowych.

VII. B. Przerób Produktów Suche Destylacji

222 G 662.74:75 IChN
Nedelmann H.: **Produkty węglowe, olej i gaz w USA.** „Kohlenwertstoffe, Öl und Gas in den USA”. *Chem. Ind.*, t. 6, nr 9, wrześ. 54, s. 491; A4, 3 str., 1 rys., 1 wykr., 1 tabl. — Omówiono kierunki rozwoju przemysłu koksowniczego w St. Zjedn. Amer Półn. Scharakteryzowano i podano przyczyny niedoboru rynku wewnętrznego na naftalen, olej impregacyjny i benzen. Omówiono różnice cen pomiędzy różnymi gatunkami stosowanych paliw. Podano nowy, tańszy sposób transportowania gazu ziemnego w formie ciekłej w specjalnych zbiornikach dostosowanych do spławu wodnego. Omówiono nową metodę krakingu oleju ciężkiego, tzw. wodnego.

NOTATKA Z ŻYCIA STOWARZYSZENIA NAUKOWO-TECHNICZNEGO INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

Godną naśladowania inicjatywę wykazał Oddział naszego Stowarzyszenia w Wałbrzychu. Zorganizował on mianowicie konferencję przedstawicieli kół przy zakładach wałbrzyjskich, rad zakładowych, partii, kierownictwa zakładów, racjonalizatorów i przedstawicieli innych Stowarzyszeń, poświęconą sprawie obniżki kosztów własnych.

Konferencja miała na celu:

1. podsumowanie osiągnięć,
2. upowszechnienie doświadczeń.

Omawiając osiągnięcia kół SNTITPChem w Wałbrzychu podkreślono osiągnięcia otrzymane przy wykorzystaniu zadań związanych z nakazem II Zjazdu Partii. W ciągu r. 1954/9 zakładów zaoszczędziło 16.621 tys. zł, a oszczędność ta jest w 80% zasługą chemików członków NOT i kół zakładowych Stowarzyszenia Chemików.

Specjalnie podkreślono wyniki osiągnięte przez Zakłady Koksochemiczne „Victoria”. W I półroczu oszczędność w Zakładach wynosiła tylko 990 zł. W II półroczu przed konferencją partyjno-ekonomiczną — 20.242 zł, a po konferencji doszła do 5.125 tys. zł. Do tego niebywałego skoku przyczyniła się przede wszystkim mobilizacja wszystkich członków Koła już w okresie przed konferencją na zebraniach i naradach wytwórczych. Do pracy pociągnięty został również dozór niższy i robotnicy. Pojawili się cenne usprawnienia i udoskonalenia techniczne. Np. kol. Fröbrich zastosował usprawnienie regulacji spalin w kolektorach spalinowych w bateriach systemu Otto. Największy efekt otrzymano przez zastosowanie pomysłu kolegów: Orłowskiego i Penkały dotyczącego przemysłowego wykorzystania nadmiaru gazów z nowej baterii, który w założeniach rozbudowy miał być spalany w pochodniach. Obniżenie zużycia na tonę suchego wsadu wynosi: 0,2 kW energii, 0,013 t. pary, 0,039 m³ wody miejskiej i 0,014 m³ wody zasilającej.

W dalszym ciągu już w bieżącym roku całkowicie wyeliminowano z mieszanki wsadowej węgiel wysokogatunkowy bez obniżenia jakości koksu, co daje 700 tys. zł rocznej oszczędności oraz wprowadzono szereg dalszych ulepszeń, które dadzą około 4.300 tys. zł dalszych oszczędności.

Analizowano również osiągnięcia innych zakładów, jak ZK „Mieszko” (1.412 tys. zł oszczędności), ZK „Bolesław Chrobry” (1.189 tys. zł oszczędności), ZK „Biały Kamień” (1.150 tys. zł oszczędności), Fabryka Kwasu Siarkowego (1.500 tys. zł oszczędności), „Lustrzanka” (674 tys. zł oszczędności), ZPS „Wałbrzych” (470 tys. zł oszczędności) i ZPS „Krzysztof” (25 tys. zł oszczędności).

Na konferencji podkreślono również braki, które wymagają szybkiego usunięcia. Konieczne jest stworzenie specjalnych brygad bhp, zmniejszenie kosztów postojów. W Fabryce Kwasu Siarkowego wydzielanie w powietrze zabójczych dla organizmu a cennych dla przemysłu kwasu siarkowego czy azotowego wymaga pomysłu racjonalizatorskiego.

Niedostateczna jest jeszcze działalność brygad inżyniersko-robotniczych w ruchu racjonalizatorskim. Brygady te mogą i powinny pracować nad zagadnieniami stanowiącymi „wąskie gardła”, których usunięcie wpłynie radykalnie na usprawnienie procesu produkcyjnego.

Przedstawiciel KM PZPR podkreślił, że do zakładów na terenie, które mają poważne osiągnięcia, należy zaliczyć przede wszystkim te, które podlegają SNTITPChem. Widać tu dobrą pracę kół zakładowych, podstawowych organizacji partyjnych, związków zawodowych i aktywu ZMP.

Konferencja przyniosła wiele, torując drogę pożytecznej współpracy przedstawicieli różnych zakładów i różnych Stowarzyszeń. Otwiera to drogę do kompleksowego rozwiązywania zagadnień wytwórczych, do harmonijnej współpracy i wzajemnej pomocy w zwalczaniu trudności, jak np. problemy transportu i postojowego.

Była ona jednak sprawozdawcza. Nie pokazano racjonalizatorów, ich pracy, nie podzielono się doświadczeniami, jakie oni osiągnęli w poszczególnych zakładach. Nie pokazano, w jaki sposób zakłady pracują z racjonalizatorami, dzięki czemu zdobyli oni takie osiągnięcia. Za mało jest łączności racjonalizatorów jednego zakładu z drugim.

Z konferencją połączona była wystawa, obrazująca dorobek zakładów w dziedzinie pomysłów racjonalizatorskich w postaci makiet, modeli, rysunków z opisami, wykresów, plansz, fotografii. Wystawa dobrze uplastyczniła i zilustrowała poruszane problemy.

KOMUNIKAT NR 1 KOMITETU ORGANIZACYJNEGO KONFERENCJI POLAROGRAFICZNEJ

Komitet Organizacyjny zawiadamia, że Zakład Fizykochemicznych Metod Analitycznych Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk i Polskie Towarzystwo Chemiczne zamierza w lutym 1956 r. zorganizować w Warszawie 4-dniową Konferencję Naukową poświęconą teorii i praktyce metody polarograficznej.

Konferencja ma za zadanie: 1) zgromadzić zainteresowanych rozwojem metody polarograficznej i nawiązać pomiędzy nimi ściślejszą łączność, 2) dokonać przeglądu polskiego dorobku na tle współczesnego stanu teorii i praktyki polarograficznej, 3) omówić warunki dalszego rozwoju polarografii w Polsce, np. trudności w zaopatrzeniu i organizację szkolenia.

Przewiduje się omówienie następujących zagadnień, poprzedzone wprowadzającymi referatami:

- 1) Rozwój polarografii z uwzględnieniem polarografii w Polsce.
Prądy graniczne i procesy elektrodowe w polarografii.
Polarografia związków nieorganicznych.
- 4) Polarografia związków organicznych.
- 5) Zastosowanie polarografii w przemysłowej analizie chemicznej.
- 6) Chromatopolarografia.
- 7) Zastosowanie polarografii w biochemii i medycynie.

Przewiduje się wygłaszanie 5—15-minutowych komunikatów z prac dotychczas nieopublikowanych. Komunikaty dotyczyć mogą dowolnej dziedziny badań polarograficznych lub zastosowanie polarografii w nauce czy w praktyce.

Komitet Organizacyjny prosi o zgłaszanie najpóźniej do dnia 31 sierpnia br. tytułu komunikatu i kilkunastu streszczenia, a do 31 października nadesłanie pełnego tekstu komunikatu. Instrukcja dla autorów zostanie przesłana po otrzymaniu zgłoszenia. Komitet Organizacyjny zwraca koszt podróży i pobytu w Warszawie osobom wygłaszającym referaty i komunikaty.

Komitet Organizacyjny prosi zainteresowane Instytucje o powiadomienie do 31 sierpnia br. o liczbie osób, które przybędą na koszt instytucji.

Komitet apeluje o nadsyłanie uwag, dotyczących trudności w rozwoju prac polarograficznych i postulatów, które mogłyby być rozważone na Konferencji.

Adres Komitetu Organizacyjnego
Konferencji Polarograficznej:
Warszawa 22, Pasteura 1.

Przewodniczący Komitetu
Organizacyjnego
Prof. dr W. Kemula



PAŃSTWOWE WYDAWNICTWA TECHNICZNE

W związku z Uchwałą Prezydium Rządu o rozwoju spawalnictwa, Państwowe Wydawnictwa Techniczne podają niżej wykaz książek z tej dziedziny. Spis ten obejmuje zestawienia zarówno książek znajdujących się w obrocie księgarskim, jak również wyczerpanych; te ostatnie znaleźć można i korzystać z nich w bibliotekach

- Błęszyński T.: **Spawanie szyn ferromitem**. 1950, s. 64, zł 3.10
 Błęszyński T.: **Spawanie szyn termitem**. 1953, s. 44, zł 3.—
 Bryś S.: **Spawanie i lutowanie przewodów aluminiowych**. Wyd. 2. 1954, s. 128, zł 9.—
 Bryś S., Pufal Z.: **Spawanie cynku i jego stopów**. 1953, s. 84, zł 5.70
 Bujok A.: **Lutowanie twarde**. 1953, s. 124, zł 8.20
 Czyrski W.: **Spawanie stali stopowych**. 1953, s. 225, zł 26.— (opraw.)
 Cwiek Z.: **Cięcie i spawanie metali pod wodą**. 1953, s. 191, zł 11.50
 Dobrowolski Z.: **Podręcznik spawalnictwa**. 1955, s. 248, zł 22.—
 Dobrowolski Z.: **Spawalnictwo**. Wyd. 2. 1953, s. 404, zł 22.— (opraw.)
 Grabiec A., Markiewicz E.: **Metalizacja natryskowa**. 1954, s. 196, zł 14.—
 Hoare W. E.: **Cynowanie na gorąco**. Tłum. z ang. K. Tarnowski. 1951, s. 152, zł 9.70
 Juffy E.: **Materiały, urządzenia i sprzęt spawalniczy**. 1955, s. 192, zł 8.50
 Kułakowa G. N.: **Nalutowywanie płytek z węglików spiekanych na narzędzia skrawające**. Tłum. z ros. R. Kolman. 1954, s. 54, zł 3.—
 Lewis W. R.: **Lutowanie miękkie**. Tłum. z ang. K. Tarnowski. 1951, s. 128, zł 7.30

- Łapiński J.: **Metalizacja natryskowa**. Wyd. 2 uzup. 1953, s. 143, zł 13.40 (opraw.)
 Mechanik. **Poradnik techniczny**. Praca zbiorowa pod red. A. T. Troskołańskiego. Tom 3. Cz. 1—1. Metalurgia, odlewnictwo i spawalnictwo. Wyd. 3 całkowicie przerob. 1954, s. 518, zł 46. (opraw.)
 Mistur L.: **Spawanie żeliwa**. 1953, s. 132, zł 8.30
 Pac W.: **Próby mechaniczne w spawalnictwie**. 1954, s. 168, zł 14.— (opraw.)
 Pilarczyk J.: **Kurs spawania elektrycznego w pytaniach i odpowiedziach**. Wyd. 4. 1954, s. 91, zł 2.50
 Pufal Z.: **Spawanie miedzi, mosiądzu i brązu**. 1951, s. 90, zł 4.50
 Rzęcki M.: **Elektryczne spawanie i cięcie metali**. Technika bezpieczeństwa i ochrony pracy. Bibl. Ochrony Pracy. 1952, s. 99, zł 4.60
 Sjergiejew N. P., Fejgenson M. S.: **Elektryczne zgrzewanie oporowe**. Tłum. z ros. S. Tomaszewski. 1955, s. 288, zł 16.—
 Słownik spawalniczy polsko-rosyjsko-angielsko-francusko-niemiecki. Komisja Słownictwa Technicznego PKN. 1952, s. 111, zł 15.—
 Szupp B.: **Kurs spawania acetylenowego w pytaniach i odpowiedziach**. Wyd. 5 niezmiennione. 1955, s. 108, zł 4.—
 Szup B.: **Podręcznik spawania acetylenowego**. Wyd. 3 uzup. i popraw. 1954, s. 293, zł 22.— (opraw.)
 Śledziwski E.: **Projektowanie konstrukcji spawanych**. 1952, s. 156, zł 18.— (opraw.)
 Święcicki T.: **Cynkowanie żelaza w ciekłym cynku**. 1952, s. 128, zł 10.60



KURS APARATURY POMIAROWEJ KOMUNIKAT 6

Kierownictwo Kursu zawiadamia, że pierwszy tom skryptu został już rozesłany tym uczestnikom, którzy wpłacili przynajmniej dwie pierwsze raty należności za uczestnictwo.

Z uwagi na duży napływ kandydatów, nakład został powiększony i istnieje możliwość przyjęcia pewnej ilości dodatkowych zgłoszeń.

Jednocześnie podaje się do wiadomości Kolegów, że ZG SNTITPChem występuje do MPChem o przyznanie pierwszeństwa w awansie absolwentom Kursu.

Na zakończenie Kursu przewidziany jest konkurs z nagrodami w łącznej wysokości 8 000 zł.

KIEROWNICTWO KURSU