

A 1255 II 50

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK XI (34)

NR 8

SIERPIEŃ 1955

Treść

	Str.		Str.
A. Kowalski — Słowo wstępne	397	J. Schroeder — Badania nad wpływem dodatków na szybkość azotowania karbidu wapniowego	442
A. Radliński, W. Plaskura i T. Stobiecki — Rozwój przemysłu wielkiej syntezy chemicznej w minionym dziesięcioleciu	397	W. Kramarz — Aktywacja krajowych rud darniowych do sporządzania mas wiążących do odsiarczania gazu syntezowego	445
K. Laidler — Zakłady Przemysłu Azotowego Kędzierzyn	404	E. Błasiak — O otrzymywaniu termofosfatu serpentynowego w piecu elektrycznym	446
J. Hosowicz — Zakłady Chemiczne Oświęcim	413	W. Mazgaj i J. Kwiecień — Przerób apatytu „Kola-koncentrat” na drodze mokrej za pomocą kwasu azotowego	449
M. Górski i T. Stobiecki — Woda amoniakalna jako nawóz sztuczny	417	E. Herdegen i J. Nadolska — Badania nad amoniakata- mi	455
M. Sarnowski, J. Zygałło i I. Scieńska — Badania nad przebiegiem prężności par roztworów wodnych trójskładnikowych, II	422	J. Obłój — Badania nad syntezą kwasów tłuszczowych	457
M. Sarnowski, B. Baranowski i J. Zygałło — Badania nad przebiegiem prężności par roztworów wodnych trójskładnikowych, III	425	W. Mazgaj, M. Sarnowski i J. Zygałło — Otrzymywanie cyjanowodoru z metanu, amoniaku i powietrza	462
J. Dubik — Badania zjawisk dyfuzyjnych na substancjach porowatych w zakresie wyższych ciśnień	430	Z. Sokalski i P. Szota — O niektórych zagadnieniach polimeryzacji blokowej metakrylanu metylu	464
J. Berak — Wpływ własności fizykochemicznych nośnika na aktywność kontaktów żelaznych do syntezy węglowodorów metodą Fischera-Tropscha	432	G. Gawęcka — Przegląd nowych metod pracy w przemyśle chemicznym	468
Z. Sokalski i P. Szota — Wstępne badania nad uszlachetnianiem ziemi krzemionkowej do produkcji nośnika	437	KRONIKA	470
K. Mitoraj — Synteza węglowodorów pod ciśnieniem normalnym przy użyciu katalizatora żelazowego	439		

PRZEGŁĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII



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

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

СОДЕРЖАНИЕ

стр.

CONTENTS

А. Ковальский — Введение	397
А. Радлинский, В. Пляскура и Т. Стобецкий — Развитие польской промышленности тяжелого органического синтеза за минувшее десятилетие	397
К. Лайдлер — Завод Азотной Промышленности Кендзежин	404
Я. Госович — Химический Завод Освенцим	413
М. Гурский и Т. Стобецкий — Аммиачная вода в качестве удобрительного средства	417
М. Сарновский, Я. Зыгadlo и И. Сценская — Исследования упругости паров трехкомпонентных водных растворов, II	422
М. Сарновский, Б. Барановский и Я. Зыгadlo — Исследования упругости паров трехкомпонентных водных растворов, III	425
Я. Дубик — Исследования диффузионных явлений на пористых субстанциях в пределах повышенных давлений	430
И. Берак — Влияние физико-химических свойств носителя на активность железных катализаторов для синтеза углеводородов по методу Фишера-Троппа	432
З. Сокальский и П. Шота — Предварительные исследования по обогащению кремнезёма для производства носителя	437
К. Миторай — Синтез углеводородов при нормальном давлении с применением железного катализатора	439
Г. Шредер — Исследования влияния добавок на скорость азотирования карбида кальция	442
В. Крамаж — Активация местных болотных руд для приготовления масс, применяемых к десульфурации газа для синтеза	445
Е. Бласяк — Получение серпентинового термофосфата в электрической печи	446
В. Мазгай и И. Квецень — Переработка концентрированного кольского апатита мокрым путем при помощи азотной кислоты	449
Э. Гэрдэгэн и И. Надольская — Исследования аммиаков	455
И. Облуй — Исследовательские работы по синтезу жирных кислот	457
В. Мазгай, М. Сарновский и Я. Зыгadlo — Получение цианистого водорода из метана, аммиака и воздуха	462
З. Сокальский и П. Шота — По вопросу полимеризации метилового метакрилата в блоке	464
Г. Гавэцкая — Обзор новых методов труда в химической промышленности	468
ХРОНИКА	470

БИБЛИОГРАФИЯ

Introductory — by A. Kowalski	397
Dewelopment of the Industry of Chemical Synthesis in Poland During the Last Ten Years — by A. Radliński, W. Plaskura and T. Stobiecki	397
Works of Nitrogen Industry Kędzierzyn — by K. Laidler	404
Chemical Works Oświęcim — by J. Hosowicz	413
Ammonia Water as a Fertiliser — by M. Górski and T. Stobiecki	417
Investigation of Vapour Pressure in Three-Component Aqueous Solutions, Part II — by M. Sarnowski, J. Zygodło, and I. Scieńska	422
Investigation of Vapour Pressure in Three-Component Aqueous Solutions, Part III — by M. Sarnowski, B. Baranowski, and J. Zygodło	425
The study of Diffusion Phenomena on Porous Substances in the Range of Higher Pressures — by J. Dubik	430
The Influence of Physico-Chemical Properties of Carriers on the Activity of Iron Catalysts for the Synthesis of Hydrocarbons by the Fischer-Tropsch Method — by J. Berak	432
Introductory Investigation of Refinement of Silicon Earth for Production of Carriers — by Z. Sokalski and P. Szota	437
Synthesis of Hydrocarbons under Normal Pressure on Iron Catalyst — by K. Mitoraj	439
Investigation of the Influence of Admixtures on the Rate of Nitrogenation of Calcium Carbide — by J. Schroeder	442
Activation of Indigenous Bog Iron-Ore for Preparing Masses for Desulphuration of Gas for Synthesis — by W. Kramarz	445
Preparation of Serpentine Thermophosphate in Electric Furnace — by E. Błasiak	446
Treatment of Concentrated Kola-Apatite in a Wet Process with Nitric Acid — by W. Mazgaj and J. Kwiecień	449
Investigation of Systems: NH_4NO_3 — NH_3 — H_2O and $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — NH_3 — H_2O — by E. Herdegen and J. Nadolska	455
Investigation of the Synthesis of Fatty Acids — by J. Obłój	457
Preparation of Hydrogen Cyanide from Methane, Ammonia, and Air — by W. Mazgaj, M. Sarnowski, and J. Zygodło	462
Some Problems of Bulk Polymerisation of Methyl Methacrylate — by Z. Sokalski and P. Szota	464
A Survey of New Working Methods — by G. Gawecka	468
CHRONICLE	470

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. 6.85.34. Redaktor Naczelny inż. F. Wajngot
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 i miejscy. Termin zgłaszania prenumeraty upływa z dniem 10 każdego miesiąca poprzedzającego okres prenumeraty.

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, I-21338/113, z wyszczególnieniem opłaconych zeszytów. Cena pojedynczego numeru zł 9,— porto zł 0,45.

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 I-14000/110.

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 20.VI.55. Podpisano do druku 29.VIII.55. Druk ukończono 31.VIII.55.
Drukarnia im. Rewolucji Październikowej, Warszawa. Zam. 783c/55. B-6-125201.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROK XI (34)

SIERPIEŃ 1955

Nr 8

Słowo wstępne

Niniejszy numer „Przemysłu Chemicznego” poświęcony jest omówieniu 10-letniej działalności Przemysłu Wielkiej Syntezy Chemicznej, przedstawieniu tym samym wkładu tego przemysłu w dzieło gospodarczego budownictwa Polski Ludowej. Autorzy najbardziej powołani dla omawiania poszczególnych zagadnień scharakteryzowali w skrócie stan przemysłu Syntezy Chemicznej w roku 1945 i skutki kataklizmu II wojny światowej w tym przemyśle, naświetlili poszczególne etapy jego rozwoju w dziesięciolecie w sposób krótki, ujmujący jednak temat syntetycznie, opisali odbudowę i rozwój największych kombinatów przemysłu syntezy oraz trudności, jakie trzeba było w tym okresie przezwyciężyć. Podane zostały szkicowo perspektywy dalszego rozwoju, opublikowane zostały poza tym niektóre prace branżowego Instytutu Badawczego, co częściowo obrazuje dorobek i w tym zakresie.

Przemysł Wielkiej Syntezy Chemicznej stanowi w całokształcie przemysłu chemicznego dział największy, jeżeli się uwzględni wyprodukowaną masę towarową, zużycie surowców i energii, wielkość nakładów inwestycyjnych i powiązania z innymi dziedzinami produkcji chemicznej oraz całokształtem gospodarki narodowej. Przemysł ten to wytwórczość nawozów azotowych, tworzyw sztucznych, kauczuku syntetycznego, paliw syntetycznych, podstawowych półproduktów organicznych i in. Rozwój jego stanowi podstawę podniesienia produkcji rolniczej oraz zaopatrzenie rynku krajowego w szeroki asortyment artykułów powszechnego użytku. Jest więc

ważnym ogniwem w dążeniu Partii i Rządu Polski Ludowej zmierzającej do rozkwitu życia gospodarczego i podniesienia stopy życiowej społeczeństwa.

Jest rzeczą oczywistą, że dorobek tego poważnego już dziś przemysłu mógł być przedstawiony jedynie szkicowo. Wystarczy to jednak ażeby numer niniejszy spełnił swoje zadanie — jakim jest poinformowanie szerokich rzesz czytelników „Przemysłu Chemicznego” — chemików i nie chemików o etapie naszego rozwoju, o zadaniach, które stoją przed nami. Wystarczy również, aby przekonać tych, którzy jeszcze tego nie rozumieją, o konieczności koncentracji i koordynacji wysiłków w nauce oraz działalności przemysłowo-badawczej, które są motorem rozwoju, oraz w technikach pokrewnych, których współdziałanie jest niezbędne. Wystarczy również, aby zainteresować młode kadry, od których zapału i przygotowania fachowego uzależniony jest dalszy rozwój. Jeżeli tak się stanie, to zadanie jakie postawił sobie „Przemysł Chemiczny”, zostanie spełnione.

Nie jest rzeczą łatwą zmobilizować pracowników przemysłu pracującego z największym natężeniem do pisania artykułów. Dlatego w zakończeniu dziękuję autorom, Redakcji oraz Instytutowi Syntezy Chemicznej, który współpracował przy zestawianiu numeru — za trud związany z jego opracowaniem.

Mgr inż. Adam Kowalski
Podsekretarz Stanu

Rozwój przemysłu wielkiej syntezy chemicznej w minionym dziesięcioleciu

66.091

A. Radliński, W. Plaskura i T. Słobiecki

W artykule niniejszym podana zostanie krótka charakterystyka rozwoju krajowego przemysłu wielkiej syntezy chemicznej w minionym dziesięcioleciu. Zasięg produkcji objętych tym przemysłem w Polsce związany jest ze specyficznymi warunkami surowcowymi i organizacyjnymi, jakkolwiek niewiele odbiega od przyjętego powszechnie. Przemysł Wielkiej Syntezy cechują przede wszystkim procesy termiczne i ciśnieniowe, operacje wielkimi ilościami gazów, różnego rodzaju procesy katalityczne oraz proste i masowe surowce wyjściowe, jak węgiel, koks, węglowodory koksownicze, woda, powietrze, gaz ziemny i koksowniczy, kamień wapienny. Asortymentowo jest to przede wszystkim przemysł związków azotowych, gazów technicznych, syntetycznych organicznych surowców oraz podstawowych organicznych półproduktów. Objęcie w naszym przemyśle syntezy również i wytwórczość wyrobów z węgla uszlachetnionego nie ma uzasadnienia technologicznego, a raczej spowodowane zostało względami organizacyjnymi oraz powiązaniem z zakładami Azotowymi w Chorzowie jako wielkim odbiorcą elektrod.

Dla zobrazowania całokształtu działalności przemysłu syntezy chemicznej wskazane będzie nie tylko omówienie samej produkcji ale i innych dziedzin działalności z nią związanych. Dlatego zostaną omówione nie tylko podstawowe wskaźniki obrazujące rozwój produkcji i inwestycji ale również takie zagadnienia jak postęp techniczny, sprawy zatrudnienia, szkoleniowe, socjalne, kształtowanie się kosztów własnych i akumulacji. Oczywiście ujęcie tego materiału nie może być szczegółowe, gdyż nie jest to możliwe w ramach jednego artykułu.

Obraz rozwoju nie byłby jednak pełny, gdyby podano go w oderwaniu od przeszłości i zamierzeń przyszłych. Dlatego podana zostanie krótka charakterystyka okresu przedwojennego i okupacyjnego; omówione zostaną również główne kierunki dalszego rozwoju oraz środki realizacji na tle sytuacji surowcowej.

Udział przemysłu syntezy chemicznej i jego rola w przemyśle chemicznym jako całości są bardzo poważne. Wyroby jego są bowiem nie tylko środkami produkcji rolnej i częściowo artykułami bezpośredniej konsumpcji, ale i surowcami względnie półproduktami dla innych działów przemysłu. Wartość jednak jego produkcji w stosunku do wartości produkcji całego przemysłu chemicznego stanowiąca w planie na r. 1955 niespełna 20% nie obrazuje należycie jego roli na obecnym etapie rozwoju. Dzisiejszy bowiem asortyment stanowią przeważnie produkty ciężkie o stosunkowo niskiej cenie jednostkowej. Sytuacja ta ulegnie natomiast radykalnej zmianie po 5-leciu. W chwili obecnej przemysł syntezy obejmuje następujące przedsiębiorstwa: Zakłady Chemiczne w Oświęcimiu, Zakłady Azotowe im. P. Findera w Chorzowie, Zakłady Przemysłu Azotowego w Kędzierzynie i w Knurowie, Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego w Tarnowie oraz Zakłady Elektrod Węglowych w Raciborzu.

Okres międzywojenny i okupacja

W okresie międzywojennym przemysł wielkiej syntezy, w znaczeniu sformułowanym na wstępie, nie istniał. Rozbudowano jedynie przemysł azotowy, który produkował nawozy azotowe i termofosfat oraz azotowe produkty techniczne. Podstawą była wybudowana w czasie I wojny światowej fabryka karbidu i azotniaku w Chorzowie oraz uruchomienie trzech syntez amoniaku w Chorzowie, Knurowie i Tarnowie. Warunki jednak polityczno-gospodarcze sprawiły, że ich zdolności produkcyjne nie były wykorzystywane i tak np. tuż przed wojną wykorzystanie to szacowano zaledwie na ok. 65%. Zapowiedzią przyszłej syntezy organicznej były badania półtechniczne nad metanolem i mocznikiem oraz niektóre prace badawcze w skali laboratoryjnej prowadzone przez laboratorium badawcze państwowego przemysłu azotowego.

W okresie okupacji gospodarka w przemyśle azotowym miała charakter rabunkowy. Eksploatacja odbywała się bez właściwych remontów, konserwacji i rozbudowy. Użytkowano



wydajności kosztem stanu aparatury. Nie przeprowadzano inwestycji. W r. 1944 fabryka w Tarnowie została zdemontowana, wszystkie urządzenia wywieziono za wyjątkiem kotłowni i dwu turbozespołów.

W czasie okupacji wybudowała firma IG na terenie ziem polskich trzy wielkie zakłady syntezy, w Oświęcimiu, Kędzierzynie i Blachowni. Program produkcyjny tych zakładów obejmował wielki zasięg produkcji jak buna, amoniak i jego związki, chlor, metanol, paliwa otrzymywane na drodze uwodornienia, półkoks i wiele innych. Cały szereg tych produkcji zostało uruchomione. W wyniku jednak działań wojennych i ich następstw zakłady te zostały zniszczone. Praktycznie pozostały jedynie budynki oraz uzbrojenie terenu i to częściowo mocno uszkodzone.

Odbudowa i rozbudowa w okresie powojennym

Stan w jakim władze Polski Ludowej przejęły Zakłady Przemysłu Syntezy Chemicznej w r. 1945 nie rokował lekkiego startu do dalszego rozwoju. Wielkie zadania odbudowy tego przemysłu spadły ponadto na stosunkowo skromny zespół ludzi. Przedwojenna kadra techniczna i administracyjna została podczas okupacji mocno przerzedzona, a pozostała przy życiu część jeszcze uszczuplono przez oddelegowanie do innych zadań w przemyśle. Przyrost sił nowych w pierwszym okresie zahamowany był w wyniku przerwy wojennej w działalności szkolnictwa. Odbudowa przemysłu wymaga również całego szeregu pomocy i usług z zewnątrz, a te z kolei szczególnie w pierwszych latach dostępne były w bardzo ograniczonym zakresie. Finansowanie odbudowy w pierwszej fazie musiało się odbywać z własnych środków. Dalsze lata również nie były wolne od przeszkód i trudności, które należało przezwyciężyć. Droga rozwoju od stanu w r. 1945 do stanu obecnego nie była łatwa i wymagała bardzo wiele trudu i ofiarności załóg oraz personelu inżynieryjno-technicznego i administracyjnego.

Rozwój w dziesięciolecie podzielić można na dwa okresy różniące się wyraźnie natężeniem wysiłku inwestycyjnego i efektami produkcji: okres lat 1945 i 46 i 3-letniego planu odbudowy (1947—49) oraz okres planu 6-letniego.

Ważniejsze wydarzenia okresu pierwszego były następujące.

W Chorzowie uruchomiono produkcję w lutym 1945 po szybkim wykonaniu robót adaptacyjnych; w pierwszym etapie produkowano karbid, azotniak i tlen, następnie saletrzak i techniczne produkty azotowe. W r. 1945 uruchomiono również małą produkcję amoniaku i tlenu w Knurowie. W Tarnowie już w styczniu 1945 uruchomiono pozostawiony przez okupanta turbozespół oraz w lutym tlenownię. W ciągu roku 1946 przeprowadzono rewindykację wywiezionych maszyn i urządzeń z NRD, Niemiec Zachodnich i Austrii w łącznej ilości 750 wagonów. Zrewindykowaną aparaturę zmontowano w bardzo krótkim czasie tak, że w lipcu 1947 uruchomiono już pierwszą produkcję 35 t NH_3 na dobę, z końcem zaś roku uzyskano poziom produkcji przedwojennej wraz z kwasem azotowym, saletrzakiem, i elektrolizą soli kuchennej. W r. 1949 uruchomiono produkcję saletry wapniowej oraz powiększono o 30% produkcję amoniaku w stosunku do przedwojennej.

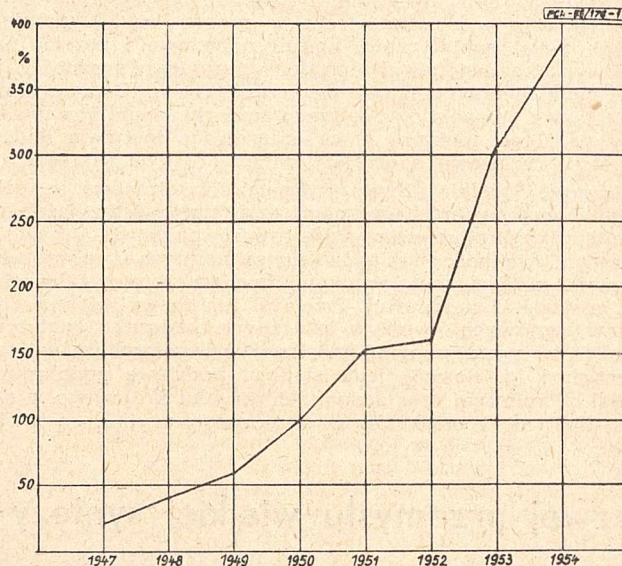
W Oświęcimiu częściowo odbudowano siłownię i urządzenia pomocnicze, uruchomiono produkcję chlorobenzeny i tróchloroetyleny, próbną produkcję polichloru winylu, prowadzono prace budowlano-montażowe dla syntezy Fischera-Tropscha oraz inne prace przygotowawcze dla przyszłych inwestycji. Równocześnie prowadzono w NRD demontaż instalacji tej syntezy przyznanej w drodze odszkodowań.

W Raciborzu odbudowano zniszczony zakład i uruchomiono go już w r. 1946. W okresie planu 3-letniego zapadła również decyzja odbudowy Kędzierzyna, w którym rozpoczęto niektóre prace budowlano-adaptacyjne dla przyszłej fabryki azotowej oraz w r. 1949 rozpoczęto pierwszą produkcję wosków syntetycznych z makroparafiny. Główne cechy opisanego powyżej okresu były następujące: szybkie uruchamianie niezniszczonych zakładów, częściowa odbudowa zakładów zniszczonych oraz prace wyjściowe dla planu 6-letniego tj. przygotowanie się do wielkich inwestycji z nim związanych.

Działalność przemysłu syntezy w okresie drugim tj. w okresie planu 6-letniego doprowadziła do następujących wyników. W Zakładach Azotowych w Tarnowie powiększono produkcję amoniaku i nawozów azotowych 2,5-krotnie w stosunku do r. 1949. Uruchomiono nowe produkcje jak kwas azotowy, precypitat, formalinę, tiomocznik, herbatox, cykloheksanol i in. W Kędzierzynie uruchomiono produkcję amoniaku i saletrzaku 4-krotnie większą od przedwojennej produkcji Tarnowa i rozwinęto inwestycje dla dalszego zwiększania zdolności pro-

dukcyjnej, którego efektem końcowym ma być poziom z górą dziesięciokrotnie wyższy od tejsze produkcji Tarnowa. Poza tym uruchomiono następujące nowe produkcje: tlen, dwucyjandwuamid, melamina, utrwalcacz W, octan butylu; w uruchomieniu znajduje się wytwórnia syntetycznych kwasów tłuszczowych. W Chorzowie powiększono trzykrotnie produkcję karbidu i azotniaku. W Oświęcimiu uruchomiono siłownię, syntezę węglowodorów Fischera-Tropscha i przeróbkę syntyny, odbudowano i uruchomiono 2 piece wylwne i wstępną przeróbkę smoły wylwnej, uruchomiono produkcję tlenu, fenolu syntetycznego, karbidu i in. W uruchomieniu znajduje się wytwórnia bezwodnika octowego. W Raciborzu dalsza działalność inwestycyjna doprowadziła do zwiększonej produkcji wyrobów węglowych. Zakłady w Raciborzu produkują elektrody piecowe i grafitowane, masy i kity, elektrografit, wykładziny grafitowane oraz różne drobne wyroby węglowe, różne elementy aparatury chemicznej — poza tym węgiel aktywny techniczny i medyczny.

Dynamikę działalności inwestycyjnej przemysłu syntezy za cały okres powojenny obrazuje wykres na rys. 1.



Rys. 1. Wskaźniki wzrostu nakładów inwestycyjnych w przemyśle syntezy chemicznej w latach 1945—54 (1950 = 100)

Nakłady w r. 1950 przyjęto za 100. Z wykresu tego obrazującego okres inwestycji planowych widać, jak drobne stosunkowo były inwestycje w latach 1947—49 i jak silnie one wzrosły w okresie planu 6-letniego, a szczególnie w drugiej jego połowie. Drobne inwestycje w latach 1945 i 46 dokonywane były z własnych środków i doraźnych dotacji. Podana krzywa przebiega wprawdzie w ostatnich latach bardzo stromo, nie daje to jednak całkiem ścisłego odzwierciedlenia porównywalnego wzrostu nakładów. Po pierwsze bowiem — inwestycje planu 3-letniego i pierwszych lat planu 6-letniego były wykonywane w dużej mierze przy użyciu remanentowych materiałów i aparatury rewindykowanej, których wartości nie były wliczone, względnie tylko częściowo wliczone, do nakładów, po drugie koszty robót budowlano-montażowych oraz kosztów aparatury wzrosły na przekroju 6-lcia. Przy uwzględnieniu tych trudnych do liczbowego ujęcia poprawek przebieg krzywej byłby nieco łagodniejszy.

Rozkład ogólnych nakładów w latach 1945—55 w rozbiciu na poszczególne fabryki przedstawia się następująco: Kędzierzyn 36%, Oświęcim 32%, Tarnów 21%, Chorzów 6%, Racibórz 3%, pozostałe 2%. — Interesujące jest rozbicie globalnych nakładów na poszczególne składniki. Dla nakładów przemysłu syntezy w planie 6-letnim przedstawia się ono następująco:

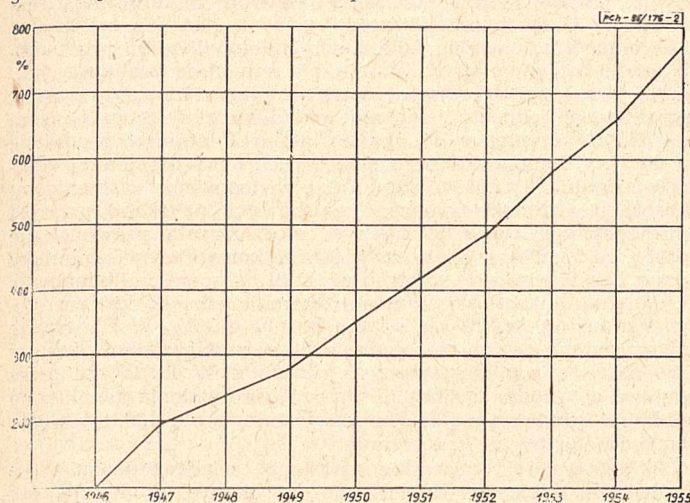
projektowanie	4,8%
obiekty produkcyjne	56,8%
w tym przemysł azotowy	31,8%
„ przemysł nieazotowy	25,0%
nakłady ogólne	38,4%
w tym rozbudowa energetyki własnej	14,3%

Nakłady na przemysł azotowy były nieco większe niż na przemysł nieazotowy. Poważną pozycję stanowi rozbudowa energetyki. Mimo poważnej produkcji energii, dużą część zaopatrzenia pokrywają dostawy z zewnątrz.

Rozwój produkcji

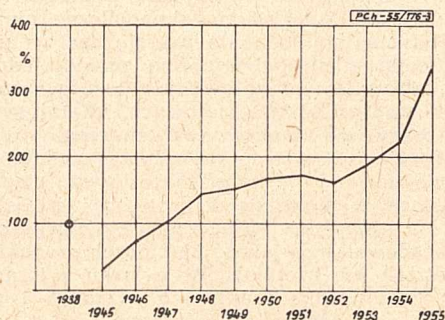
Na kilku wykresach podano wskaźniki obrazujące rozwój głównych działów produkcji. Szczegółowsze dane odnośnie asortymentu nowych produkcji uruchomionych w dziesięcioleciu podane zostaną w następnych artykułach dotyczących budowy zakładów w Oświęcimiu i Kędzierzynie.

Na wykresie (rys. 2) podano wzrost wartości produkcji globalnej w cenach niezmiennych.



Rys. 2. Wzrost wartości produkcji globalnej w przemyśle syntezy chemicznej w cenach niezmiennych w latach 1945—55 (1946 = 100; 1955 — plan)

Przyjmując wartość w r. 1946, jako wyjściowym dla planu 3-letniego, za 100 widzimy, iż wzrost wartości w okresie realizacji tego planu był 2,81-krotny. W planie 6-letnim wzrost ten jest 2,75-krotny w stosunku do roku 1949 jako wyjściowego. Powyższy sposób zobrazowania rozwoju produkcji jest sposobem przybliżonym; podano go ponieważ jest ogólnie



Rys. 3. Wzrost produkcji globalnej azotu w przemyśle syntezy chemicznej w latach 1945—55 (1938 = 100; 1955 — plan)

przyjęty. Przy przeliczaniu produkcji wedle cen bieżących krzywa dla ostatnich lat planu 6-letniego byłaby bardziej stroma z powodu wzrostu produkcji organicznej i różnic w mnożnikach przeliczeniowych cen niezmiennych na bieżące. Plan 5-letni przewiduje dalszy wzrost wartości produkcji więcej niż 2,5-krotnie w stosunku do roku 1955 jako wyjściowego.

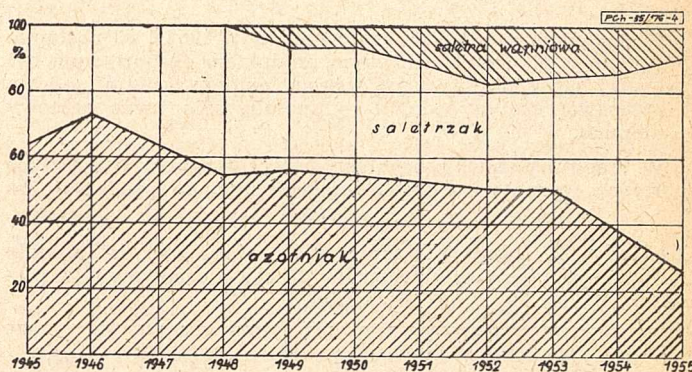
Wykres na rys. 3 podaje wzrost globalnej produkcji azotu na cele nawozowe i techniczne w porównaniu z produkcją przedwojenną. Ilustruje on następujące fakty: mimo zniszczeń wojennych już w r. 1947 osiągnięto poziom produkcji przed-

wojennej, w r. 1949 — wzrost 1,5-krotny, w r. 1955 planuje się wzrost około 3,5-krotny. Udział technicznych artykułów azotowych wahał się w granicach 10—25% całkowitej produkcji azotu. Znaczenie tych faktów dla rolnictwa i przemysłów konsumujących związki azotowe nie wymaga komentarzy. Dynamikę rozwojową charakteryzuje również wskaźnik rolniczego zużycia azotu na 1 ha ziemi ornej. Podano go w tabeli 1.

Tabela 1. Średnie zużycie N w kg na ha ziemi ornej

Rok	Zużycie	Rok	Zużycie
1928/29	3,04	1949/50	5,94
1937/38	1,53	1950/51	5,75
1945/46	2,19	1951/52	6,41
1946/47	2,95	1952/53	6,43
1947/48	3,85	1953/54	7,35
1948/49	4,29	1954/55	8,52

Cyfry podane w tabeli 1 obejmują również import, który uzupełniał produkcję krajową w okresie całego dziesięciolecia, wahał się od 3,75% całkowitego zużycia w sezonie 1948/49 do 26,8% w sezonie 1952/53. Obejmują również siarczan amonu produkowany przez przemysł koksochemiczny, którego udział w produkcji globalnej krajowej azotu nawozowego, mimo wzrostu jego produkcji, spadł z 15% w r. 1946 do ca 13% w r. 1955. Dla porównania podano zużycie na ha w sezonie 1937/38 oraz w sezonie 1928/29. To ostatnie w okresie międzywojennym stanowiło pozycję szczytową. Plan 5-letni przewiduje pokrycie przez krajową produkcję zużycia w wysokości około 20 kg/ha.



Rys. 4. Stosunek procentowy nawozów azotowych produkcji przemysłu syntezy chemicznej w latach 1945—55 (1955 — plan)

Na wykresie (rys. 4) podano wzajemny stosunek ilościowy głównych nawozów azotowych produkowanych przez przemysł syntezy. Nie uwzględniono saletry sodowej, wapnamonu i wody amoniakalnej produkowanych w małych stosunkowo ilościach.

Wykres ten ilustruje korzystną dla rolnictwa zmianę jaką dokonała się w dziesięcioleciu. Udział bowiem azotniaku spadł z 72,7% w r. 1946 do 26% w r. 1955 na korzyść saletryzaku i saletry wapniowej. Pod koniec 5-lecia przewiduje się spadek do około 10%. — Wspomnieć należy, iż dzięki wydatnej pomocy przedstawicieli nauk rolniczych rozpoczęto w ostatnich latach stosowanie wody amoniakalnej jako najtańszego nawozu przedsiewnego.

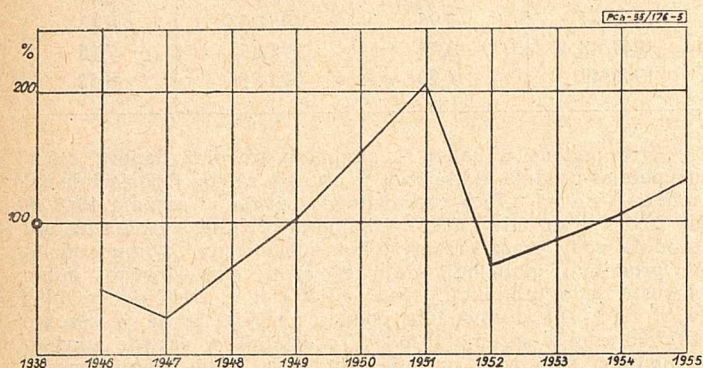
Tabela 2. Udział produkcji organicznej oraz produkcji wyrobów z węgla uszlachetnionego w globalnej wartości produkcji przemysłu syntezy oraz wskaźniki wzrostu wartości tych produkcji w latach 1946—1955 (r. 1955 — plan)

	1946	1947	1948	1949	1950	1951	1952	1953	1954	1955
Prod. organiczne %	0,7	0,5	0,6	1,5	1,7	3,1	6,3	10,6	13,6	13,5
Prod. organiczne wskaźnik	100	158	224	623	915	1950	4680	9450	13600	15800
Wyroby węglowe %	4	2,4	4,8	8,3	9,2	9,9	11,3	12,6	12,9	12,3
Wyroby węglowe wskaźnik	100	119	285	582	810	1045	1375	1840	2130	2384

W tabeli 2 zestawiono udział produkcji organicznej i wyrobów z węgla uszlachetnionego w globalnej wartości produkcji przemysłu syntezy oraz wskaźniki wzrostu wartości tych produkcji. Ilustrują one rozwój tych produkcji w dziesięcioleciu, szczególnie w zestawieniu z wykresem na rys. 2. Produkcje organiczne pokryły główne zapotrzebowania krajowe.

W tabeli 3 podano udział poszczególnych zakładów w globalnej wartości produkcji przemysłu syntezy, ilustrując w ten sposób rolę tych zakładów pod koniec planów 3, 6 i 5-letniego. Dane dla r. 1960 oparto na wstępnej wersji planu 5-letniego.

Ważnym gospodarczo elementem działalności przemysłu syntezy w minionym dziesięcioleciu był eksport. Głównymi pozycjami w tym zakresie były wyroby z węgla uszlachetnionego, karbid i techniczne produkty azotowe. Niektóre wskaźniki podano na wykresie (rys. 5) oraz w tabeli 4.



Rys. 5. Eksport technicznych produktów azotowych w t N (1938 = 100; 1955 — plan)

W eksporcie produktów azotowych w r. 1952 i 53 nastąpiło przejściowe załamanie. Głównym produktem eksportowym był salmiak, następnie kwaśny węglan amonu, saletra sodowa i potasowa, azotyn sodowy — sporadycznie kwas azotowy i amoniak.

W tabeli 4 podano procentowy udział eksportu w ogólnych obrotach wyrobami z węgla uszlachetnionego produkcji Za-

Tabela 3. Udział zakładów w globalnej wartości produkcji przemysłu syntezy chemicznej wg cen niezmiennych w procentach

Zakład	1949	1955	1960
Chorzów	65,4	29,9	14,4
Tarnów	19,4	22,3	17,7
Kędzierzyn	0,1	20,8	33,4
Oświęcim	0,4	12,4	26,8
Racibórz	8,2	12,3	5,7
Knurów	6,5	2,3	0,8
Biegonice*)			1,6

*) — nowa fabryka wyrobów węglowych

kładu w Raciborzu, który jest typowym zakładem nastawionym na eksport. Eksport rozpoczął się wprawdzie w r. 1947, stanowił jednak w tym roku jeszcze stosunkowo drobną pozycję. Tabela ilustruje poważną rolę, jaką odgrywał eksport w omawianej produkcji. Tendencja wzrostowa eksportu wynika jasno z zestawienia porównawczego tabel 4 i 2. Należy jednak zaznaczyć, iż na skutek dalszego wzrostu zużycia krajowego w eksporcie spodziewana jest pewna stabilizacja do czasu wybudowania drugiej fabryki.

Należy również zwrócić uwagę, iż istnieją w kraju pełne naturalne i techniczne możliwości rozwoju wymienionych wyżej eksportów. Możliwości te nie zostały w pełni wykorzystane w dziesięcioleciu. Odnosnie artykułów azotowych nie udało się centrali eksportowej wyraźniej wzmocnić dotychczasowej pozycji, odnośnie wyrobów węglowych eksport hamowały nieco wąskie przejścia produkcyjne i surowcowe — odnośnie karbidu — niezadowalająca jakość.

Postęp techniczny, ruch racjonalizatorski i współzawodnictwo pracy

Poważnymi czynnikami, które wpłynęły na wzrost zdolności produkcyjnych a tym samym i produkcji były: postęp techniczny, szkolenie, ruch racjonalizatorski i współzawodnictwo pracy. Postęp techniczny przejawiał się w postaci modernizacji niektórych urządzeń, usprawnień reżimów technologicznych, mechanizacji, zaostreżenia kontroli analitycznej, rozszerzenia wąskich przejść produkcyjnych i in. Na tej drodze osiągnięto na wielu odcinkach intensyfikację produkcji. Z wielu osiągnięć na tym polu na wzmiankę zasługują np. w Tarnowie przez zautomatyzowanie generatorów i częściową przebudowę jednostek syntezy amoniaku z systemu Fausera na N.E.C. uzyskano w okresie planu 6-letniego produkcję o 40 t na dobę wyższą, co stanowi 75% przedwojennej zdolności produkcyjnej. Ponadto przez zastosowanie ciśnieniowej absorpcji amoniaku z gazów resztkowych uzyskano przyrost produkcji ok. 100 t rocznie. W Kędzierzynie prowadzi się próby nad zwiększeniem wydajności konwerterów amoniaku przez zastosowanie wewnątrz ze stali chromo-molibdenowej. Zrealizowano wnioski racjonalizatorskie, dzięki którym powiększono np. produkcję octanu butylu o 25%. W Chorzowie przez zmianę reżimu technologicznego powiększono zdolność produkcyjną węglanu amonu o ca 100%. W Raciborzu przez zmiany w reżimie technologicznym i usprawnienia zwiększono zdolność produkcyjną węgla aktywnego o ok. 100 t i węgla medycznego o ok. 70 t rocznie.

Bardzo ważnym czynnikiem postępu technicznego są prace badawcze i ich wpływ zarówno na bieżącą produkcję, jak i na jej dalszy rozwój. Sprawy te będą szerzej omówione w jednym z dalszych ustępów.

Ważnym osiągnięciem postępu były również różne drobne produkcje uruchamiane w zakładach, ilościowo wprawdzie niewielkie, ale ważne dla gospodarki krajowej, jak: p-nitroetylenobenzen dla chloromycetyny, p-dwuchlorobenzen, cerezyna syntetyczna i wiele innych.

W okresie dziesięciolecia przemysł syntezy zwrócił zasadniczą uwagę na szybki wzrost produkcji. Pewna jednostronność w tym zakresie była jedną z przyczyn tego, że uzyskiwane wskaźniki techniczno-ekonomiczne nie wykazują dostatecznej dynamiki. Podobnie ma się sprawa z mechanizacją i związaną z nią wydajnością pracy. Jedną z cech przemysłu syntezy jest przypływ dużych mas surowca i odpływ dużych mas produktów gotowych. W tej sytuacji mechanizacja pracy ma podstawowe znaczenie dla obniżki kosztów robocizny i wzrostu wskaźnika wydajności pracy. Wysiłki podejmowane w tym zakresie są ciągle jeszcze niewystarczające w stosunku do potrzeb i istniejących już możliwości. Na uwagę krytyczną zasługuje również nierówna, a czasem niezadowalająca jakość niektórych produktów takich, jak np. saletrzak lub azotniak. W związku z tym konieczna jest dalsza modernizacja niektórych urządzeń i zaostreżenie przestrzegania reżimów technologicznych.

Tabela 4. Udział eksportu w ogólnych obrotach wyrobami z węgla uszlachetnionego w latach 1949—54 w procentach (1955 — plan)

1949	1950	1951	1952	1953	1954	1955
52,2	36,0	48	51,1	44,0	32,7	38,4

Ważnym czynnikiem postępu technicznego jest ruch racjonalizatorski, który w zakładach przemysłu syntezy wykazuje stały wzrost począwszy od 19 wniosków racjonalizatorskich zgłoszonych w r. 1946 do 2161 wniosków w r. 1954. Na przestrzeni dziesięciolecia zgłoszono 6395 wniosków, z których przyjęto do wykorzystania 3913. Realizacja ich dała poważne oszczędności w produkcji. W oparciu o niektóre z nich uruchamiano nowe produkcje, względnie wydatnie poprawiano przebieg procesów technologicznych, inne dotyczyły usprawnienia pracy mechanicznej. Ruch racjonalizatorski pobudzał poza tym inicjatywę w pracy technicznej i stanowił na równi z nowymi metodami współzawodnictwa dźwignię w podnoszeniu kwalifikacji pracowniczych. Znaczną rolę odgrywają kluby racjonalizatorów posiadające dostateczną ilość tzw. przedstawicieli technicznych. Mimo poważnych osiągnięć w zakresie ich działalności, bywały również wypadki zrywów chwilowych i dlatego konieczna jest dalsza aktywizacja ich działalności, dalsze rozwinięcie i jak najściślejsze powiązanie ruchu ra-

ecjonalizatorskiego z potrzebami zakładów produkcyjnych oraz większa troska o rozpowszechnienie osiągnięć racjonalizatorskich.

Socjalistyczne współzawodnictwo pracy przechodziło w okresie ubiegłym różne fazy. Mimo iż ilość współzawodniczących była bardzo poważna, nie dawało ono w pierwszych latach takich efektów ekonomicznych, jakich należałoby oczekiwać. Przyczyną tego stanu rzeczy była trudność wypracowania takich metod, które miałyby dostateczną skuteczność, zarówno w warunkach lokalnych, jak i specyficznych w przemyśle chemicznym. Niepowodzenia nie były jednak przyczyną zniechęcenia, a przeciwnie zachęciły do poszukiwania dróg właściwych. Najpomyślniej pod tym względem przedstawiała się praca w Zakładach Azotowych w Tarnowie, gdzie wypracowano nowe metody. Pierwszą inicjatywę dał pomysł pracowników Wrony i Dąbrowy, aparaturowego i laboranta, którzy zaproponowali zaktywizowanie współpracy swych stanowisk dla lepszej kontroli i przebiegu obsługiwanego procesu. Istota metody polega na zacieśnieniu współpracy i lepszym zapoznaniu się z reżimem technologicznym i aparaturą w drodze doskonalenia oraz w drodze samodzielnego sporządzania przez niższy wykonawczy personel techniczny plansz obrazujących proces. Na tym tle wyrasta współzawodnictwo międzyzmiannowe i międzyoddziałowe — wymierne przy pomocy uzyskiwanych efektów technicznych i ekonomicznych. Nowa metoda rozwija się z powodzeniem i w innych zakładach przemysłu syntezy. Bardzo zaawansowana w przemyśle azotowym akcja normalizacyjna poczyniła w dziesięciolecie postęp. Wszystkie ważniejsze produkty przemysłu syntezy, zostały znormalizowane.

Służba Głównego Mechanika

Skomplikowane i ciężkie urządzenia maszynowe i aparaturowe przemysłu syntezy oraz gwałtowny wzrost ilości urządzeń nowo-instalowanych w ciągu dziesięciolecia spowodowały konieczność zorganizowania i wyszkolenia służb remontowych i konserwacyjnych czyli tzw. służby Głównego Mechanika. — Rozwój tej służby był nieprzerwany. Ilustracją tego rozwoju jest fakt, że w roku 1955 w stosunku do roku 1951 kwoty na kapitalne remonty wzrosły prawie dwukrotnie.

Drugim wskaźnikiem działalności służb Głównego Mechanika jest skracanie czasu trwania remontów. Jako przykład przytoczmy tu remonty najważniejszych urządzeń np. generatorów gazowych i kompresorów do 300 atm. Podczas gdy w okresie początkowym remont kapitalny tych urządzeń trwał od 6 do 8 tygodni, obecnie ustalono okres 30 dni wyłączenia z produkcji na remont kapitalny jako wystarczający. Oznacza to skrócenie remontu o 33%.

Wyniki pracy działu Głównego Mechanika widać również w zwalczaniu awarii. Ilość awarii wynosiła:

w 1952 r. —	260
w 1953 r. —	243
w 1954 r. —	208

Jeśli zaznaczyć, że w tym czasie wzrosła również bardzo znacznie ilość eksploatowanych instalacji, to 20-procentowy spadek awarii w latach 1952—54 jest stosunkowo jeszcze większy. Korzystne wyniki osiągnęła służba Głównego Mechanika przez wprowadzenie systemu planowo-zapobiegawczych remontów. Do tej akcji przystąpiono z końcem 1953 r. Dla uporządkowania tej sprawy opracowano szereg instrukcji. Np. w r. 1954 opracowano i wprowadzono w życie instrukcje dla 120 obiektów, a w r. 1955 do czerwca opracowano dalszych 143 instrukcji. Wydatna i energiczna działalność służb przyczyniła się wybitnie do poprawy współczynnika wykorzystania maszyn. W najlepszym w tym zakresie zakładzie w Tarnowie współczynnik ten wynosi 0,875 i leży na poziomie dobrych osiągnięć zagranicznych.

Należy jednak stwierdzić, iż służba Głównego Mechanika wykazuje jeszcze dużo niedociągnięć. Główną bolączką służby Głównego Mechanika jest brak dostatecznej ilości inżynierów-mechaników. W chwili obecnej do pełnej obsady zakładów przemysłu syntezy brak jest około 80 inżynierów-mechaników. Mechanicy opuszczający wyższe uczelnie chętniej pracują w innych przemysłach.

Wykonawstwo inwestycji

Głównym czynnikiem wzrostu produkcji w dziesięciolecie były przede wszystkim inwestycje przeprowadzane w formie budowy nowych aparatów względnie całych ciągów w istniejących obiektach, budowy nowych obiektów w zakładach

istniejących oraz budowy nowych zakładów. Dobudowa nowych aparatów spowodowała opanowanie wąskich przejść produkcyjnych, co uwydatniło się szczególnie w Zakładach w Chorzowie (jak np. generator V i rozbudowa saletrzaku).

Czynnikami decydującymi o realizacji inwestycji jak dokumentacja, zaopatrzenie, wykonawstwo budowlano-montażowe i organizacja finansowania — przechodziły w dziesięciolecie różne stadia rozwojowe, które doprowadziły do organizacji obecnej.

Dokumentacja dla inwestycji zrealizowanych i znajdujących się w toku została opracowana w głównej mierze przez krajowe biura projektowe, częściowo zaś dostarczona ze Związku Radzieckiego i NRD. Dokumentację krajową, a w szczególności dokumentację instalacji technologicznych opracowały własne biura projektowe przemysłu chemicznego, tj. Biprochem z oddziałami w Tarnowie i Chorzowie oraz rozbudowane biura projektowo-konstrukcyjne przy zakładach w Kędzierzynie i Oświęcimiu. Wymienione biura dysponują już dzisiaj poważnym i liczny personel projektanckim, a działalność ich stanowi poważne osiągnięcie okresu powojennego. Do najważniejszych opracowań tych biur należą: generalny projekt azotu I w Kędzierzynie, projekty odbudowy i rozbudowy Tarnowa i Chorzowa, projekty generatorów, instalacji produkcyjnych kwasu azotowego i jego soli, konwersji gazu wodnego, wymywania CO₂ i CO, wytwórni polichloru winylu, centrali chłodniczych, octanów butylu i etylu, dwucyjano-dwuamidu, melaminy, formaliny i in.

Wielkie inwestycje przemysłu syntezy pociągają za sobą duże potrzeby w zakresie zaopatrzenia w aparaturę chemiczną i inne urządzenia i maszyny. Zapotrzebowanie to wzrasta z roku na rok. O dynamice w tym zakresie świadczy np. fakt, iż pokryte dostawami zapotrzebowanie na aparaturę chemiczną w r. 1952 wynosiło 6550 t, w r. 1954 wynosiło już 10850 t, a w r. 1955 przewiduje się dostawy ok. 12 500 t. Pokrycie wymienionego zapotrzebowania jest możliwe przede wszystkim dzięki rozbudowie własnych warsztatów (przede wszystkim w Tarnowie, Kędzierzynie i Oświęcimiu), która nastąpiła głównie w okresie planu 6-letniego. Wzrosły również możliwości produkcyjne pozostałej krajowej wytwórczości aparatury chemicznej. Przewidywane na r. 1955 zapotrzebowanie aparatury chemicznej zostanie pokryte przez własne warsztaty w wysokości około 75%, przez pozostały przemysł krajowy w około 15%, z importu zaś — około 10%.

Zapotrzebowania na maszyny i różne urządzenia mechaniczne są pokrywane zasadniczo przez przemysł krajowy, który na przestrzeni dziesięciolecia dokonał wielkiego postępu. Dla przemysłu azotowego produkuje się całkowicie w kraju np. generatory gazu syntezowego, urządzenia do odsiarczania, mycia wodnego i konwersji gazu, część urządzeń do oczyszczania od CO, do syntezy amoniaku, produkcji kwasu azotowego ciśnieniowego, większość urządzeń dla kwasu azotowego bezciśnieniowego i dla soli azotowych. Importuje się przede wszystkim ciężkie względnie specjalne maszyny i urządzenia, jak naczynia ciśnieniowe, ciężkie kompresory, turbosprężarki, duże dmuchawy, pompy cyrkulacyjne, elektrofiltry, aparaty pomiarowe i in. W 5-leciu przewidziany jest dalszy rozwój jednoznaczny dla przemysłu maszynowego, uniezależnienie się jeszcze w większym stopniu od importu i potaniecie na tej drodze inwestycji. Mimo bowiem poważnego wzrostu krajowego potencjału w tym zakresie, import maszyn i aparatury wzrósł w okresie planu 6-letniego w przemyśle syntezy prawie 7,5-krotnie.

Zastępuje na podkreślenie fakt, że przemysł syntezy w ciągu lat ubiegłych wprowadził dla zaoszczędzenia tworzyw metalicznych deficytowych szereg tworzyw zastępczych jak: winidur, wyroby z węgla uszlachetnionego, wykładziny zbiorników i aparatury chemicznej płytkami andezytowych, ceramicznymi i grafitowymi. Poza tym stosuje aparaturę gumowaną oraz blachy platerowane. Dla pokrycia wzrastających potrzeb w tym kierunku uruchomiono w Oświęcimiu duży zakład gumowania aparatury. Zakład ten wykonuje szereg skomplikowanych prac, jak gumowanie długich rurociągów, zbiorników, i aparatury dla elektrolizy soli kuchennej, aparatury w instalacjach oczyszczania wody kotłowej, zbiorników transportowych i in. Grupy montażyowe przemysłu syntezy dokonały również montażu szeregu instalacji winidurowych łącznie z pompami i zaworami i zdobyły w tym kierunku duże doświadczenie.

Ważnym momentem w inwestycjach ubiegłego okresu była organizacja wykonawstwa robót budowlanych i montażowych, która na wielu odcinkach stanowiła wąskie przejście w rozwoju z powodu trudności materiałowych, organizacyjnych i zatrudnieniowych. W pierwszych latach wykonawstwo odbywało się głównie przy pomocy sił własnych przeważnie

systemem gospodarczym. Od r. 1952 główny ciężar przerzucony został na wykonawców obcych i to przeważnie na przedsiębiorstwa podległe Ministerstwu Budownictwa Przemysłowego. Obecnie na głównych budowlach w Kędzierzynie i Tarnowie pracują generalni wykonawcy obcy oraz silne własne oddziały (Samodzielne Oddziały Wykonawstwa Inwestycyjnego), na budowie w Oświęcimiu jedynie generalny wykonawca obcy.

Czynnikiem, który odegrał poważną rolę przy realizacji inwestycji była pomoc zagraniczna. Związek Radziecki dostarczył kompletną dokumentację oraz urządzenia dla znajdującego się w budowie II ciągu azotowego w Kędzierzynie, dostarczył dokumentację i aparaturę dla wytwórni kwasu octowego i karbidu w Oświęcimiu, jak również dla wytwórni bony znajdującej się w budowie. Dalszą pomocą były liczne ekspertyzy, wymiana doświadczeń, pomoc inżynierska przy montażu i uruchamianiu kwasu octowego i karbidu, które poszło bardzo sprawnie i doprowadziło do uruchomienia pełnej produkcji. Pomoc Czechosłowacji polegała przede wszystkim na dostawie kompresorów gazowych, turbosprężarek i naczyń ciśnieniowych dla syntez amoniaku; NRD — na dostawie dmuchaw gazowych, elektrofiltrów, młynów, urządzeń transportowych, aparatury pomiarowej, dokumentacji i urządzeń dla znajdującego się w budowie wytwórni kaprolaktamu i elektrolizy soli kuchennej.

Działalność badawcza

Zakładowe laboratoria badawcze w Oświęcimiu, Tarnowie, Chorzowie i Kędzierzynie oraz utworzony przez ich połączenie w styczniu 1952 r. Instytut Syntezy Chemicznej odegrały poważną rolę w rozwoju przemysłu syntezy w minionym dziesięcioleciu. Główne kierunki prowadzonych prac były następujące: współdziałanie przy opracowywaniu długofalowych planów produkcyjnych oraz analiz techniczno-ekonomicznych, opracowanie w skali laboratoryjnej i półtechnicznej metod otrzymywania nowych produktów oraz nowych metod dla istniejących produkcji (jako podstawa dla dokumentacji inwestycyjnej), badania nad udoskonaleniem technologii i intensyfikacją istniejących produkcji, pomoc przy rozruchach i eksploatacji wstępnej, pomoc przy usuwaniu zaburzeń produkcyjnych, organizacja i kontrola laboratoriów ruchomych i inne prace usługowe dla macierzystych zakładów produkcyjnych oraz innych jednostek przemysłowych i naukowych, działalność szkoleniowa, współdziałanie w ruchu racjonalizatorskim i współzawodnictwie pracy. Kierunki te dotyczyły przemysłu azotowego i częściowo fosforowego oraz syntez organicznych zrealizowanych oraz planowanych w zakładach przemysłu syntezy, niektóre prace badawcze dotyczyły również produkcji w innych działach przemysłu chemicznego. Zakres tych prac był bardzo szeroki zarówno pod względem ilościowym, jak i zasięgu zagadnień. W artykule niniejszym może on być jedynie scharakteryzowany szkicowo. Łącznie zakończono w dziesięcioleciu 473 różnych opracowań. W projekcie planu 5-letniego ujęto 132 tematy, w tym szereg tematów kompleksowych. 33 tematy opracowano względnie opracowuje się bieżąco w skali półtechnicznej. W projekcie planu 5-letniego przewiduje się 54 nowe tematy w skali półtechnicznej. Instalacje półtechniczne inwestowane są częściowo przez Instytut, częściowo przez zakłady produkcyjne. — Dla przykładu podajemy, iż plan prac badawczych w 1955 r. obejmuje 74 tematy związane z nowymi produkcjami oraz 89 tematów związanych z pomocą dla bieżącej produkcji. Powyższe zestawienie cyfrowe ma oczywiście jedynie znaczenie orientacyjne. Instytut Syntezy Chemicznej zatrudnia w r. 1955 łącznie 502 pracowników w tym 395 inżynierów i techników.

Na podstawie prac zakładowych laboratoriów badawczych i wyłonionego z nich Instytutu Syntezy uruchomiono w dziesięcioleciu następujące produkcje w skali technicznej, względnie dużej półtechnicznej produkcyjnej: mocznika, tiomocznika, saletry potasowej, podtlenku azotu, octanu etylu, precypitatu, katalizatora do konwersji metanu, żywicy melaminowych dla papiernictwa i włókiennictwa, emulgatora dla DDT, polichloru winylu, separatorów mikroporowatych z polichloru winylu, ziem odbarwiających, żywicy akrylowych (praca wspólna z ITS) i in.

Przeprowadzone badania nad krajowymi złożami ziemi krzemionkowej i otrzymywaniem nośnika miały podstawowe znaczenie dla uruchomienia Syntezy Fischera-Tropscha. Prowadzono w skali laboratoryjnej i półtechnicznej badania nad odsiarczaniem gazów, częściowo już wykorzystane. Przeprowa-

dzono liczne badania pomocnicze przy uruchomieniu nowych produkcji i opracowywaniu dokumentacji przez biura projektowe oraz badania nad wykorzystaniem odpadków. Opracowano cały szereg metod produkcyjnych, które nie zostały jeszcze wdrożone w przemysł, ale będą wykorzystane w przyszłości. Były to badania z zakresu nawozów i produktów azotowych i fosforowych, żywic sztucznych, wosków syntetycznych, syntetycznych środków piorących, plastyfikatorów i rozpuszczalników, półproduktów organicznych i in., których nie sposób tu wyliczać. Wiele zaawansowanych prac badawczych nie zostało jeszcze zakończonych, do nich należą np. badania nad syntezą węglowodorów, przeróbką metanu i in.

Prowadzono również niektóre badania podstawowe związane jednak z problematyką przemysłową, jak studia nad katalizą, prężnościami par stężonych roztworów, solami podwójnymi, mechanizmem zbrzydlania i in.

Cały szereg prac prowadzono przy ścisłej współpracy z zakładami macierzystymi i przy pomocy dużego potencjału technicznego tych zakładów.

Instytut zgłosił cały szereg zastrzeżeń patentowych. Pracownicy Instytutu w uznaniu osiągniętych wyników otrzymali szereg wyróżnień, m. in. trzy nagrody państwowe jedną I i dwie II stopnia w dziale postępu technicznego.

Szkolenie zawodowe

Omówieniem szkolenia zawodowego objęto jedynie system szkolenia prowadzonego na miejscu pracy, gdyż szkolenie zawodowe w szkołach leży w gestii odrębnego CZ Szkolenia Zawodowego.

Rozwój szkolenia zawodowego podzielić można na dwa okresy: od r. 1945 do 1952 oraz od r. 1952 do chwili obecnej. W pierwszym okresie szkolenie zawodowe robotników prowadzone było jedynie systemem kursów z wybitną przewagą teorii w szkoleniu. Szkoleniem tego typu objęci byli przeważnie majstrowie i robotnicy wykwalifikowani. Obie te grupy o dużym stażu fabrycznym (5—10 lat) wymagały przede wszystkim dokształcenia teoretycznego. Potrzebę tych kursów dyktował brak średniego personelu technicznego, a nowo uruchomione zakłady wymagały szybkiego usuwania tych braków. Dlatego też ilość kursów była duża.

Kursy organizowane były pod kątem widzenia jak najszybszej obsługi wzrastających potrzeb ruchu fabrycznego i nowych inwestycji. Ze specjalnych kursów organizowanych w tym okresie wymienić należy kursy spawaczy acetylenowych, spawania ołowiu, palaczy kotłowych, monterów i aparatowych.

Drugi okres szkolenia rozpoczął się od 1952 r. W okresie tym wprowadzono wypróbowany w Związku Radzieckim system szkolenia robotniczego tzw. wewnątrzzakładowy, polegający na wyuczeniu zawodu względnie podwyższeniu kwalifikacji. Głównymi cechami tego rodzaju szkolenia, są jego masowość i wielokierunkowość. System ten przyjął i rozwinął się szybko; o jego dynamice świadczy następujące zestawienie. Jeśli przyjąć wykonanie planu szkolenia w r. 1952 za 100, to już w r. 1953 wykonano 252%, a w r. 1954 — 307%.

Szkolenie wewnątrzzakładowe objęło wszystkie dziedziny życia zakładowego. O jego wielokierunkowości świadczą kursy szkolenia aparatowych, planistów, techników normowania pracy, specjalistów księgowych wytwórczości, kreślarzy, konstruktorów, pomiarowców, mistrzów fabrycznych, kierowników wysuniętych i in. Szczególną uwagę zwrócono również na szkolenie pracowników inżynierów i techników w zakresie bhp.

Dynamikę szkolenia wewnątrzzakładowego w ostatnich latach ilustrują następujące cyfry. W latach 1953—54 przeszkolono 449 pracowników inżynierów i techników, w tym 151 w zakresie bhp, oraz 14 184 robotników, w tym 33% zajętych przy stanowiskach niebezpiecznych.

Szkolenie wewnątrzzakładowe prowadzi się na wszystkich szczeblach na podstawie opracowanych dokumentacji szkoleniowych, których w przemyśle syntezy opracowano już przeszło 60%. Jakkolwiek ilościowe wyniki szkolenia są pokaźne, to jednak jakość szkolenia nie stoi jeszcze na odpowiednim poziomie. Wpływa na to z jednej strony brak odpowiednio przygotowanej kadry instruktorów, szczególnie dla nowych i nieznanych produkcji, niemożność szkolenia dla tych produkcji z powodu braku w kraju odpowiedniej instalacji przemysłowej, niedostateczna ilość pomocy naukowych (modeli, tablic, literatury itp.), z drugiej zaś niedostateczna i jakościowo słaba obsada komórek szkolenia, trudności dostosowania programu zajęć do pracy na 3 zmiany oraz niska frekwencja na szkoleniu teoretycznym po pracy.

Zatrudnienie

Dynamika odbudowy, ilościowy wzrost produkcji oraz duże potrzeby inwestycyjne wywołały poważny wzrost załóg fabrycznych, które w roku 1954 wzrosły w stosunku do roku 1945 4,5-krotnie.

W tabeli 5 podano wskaźnik wydajności pracy.

Tabela 5. Wzrost wskaźnika wydajności pracy pracowników przemysłu syntezy chemicznej grupy przemysłowej w latach 1945—54

1945	1946	1947	1948	1949	1950	1951	1952	1953	1954
100	168	275	272	304	332	339	330	336	311

Dla opracowania tabeli obliczono przypadającą na 1 pracownika wartość produkcji wg cen niezmiennych i podano progresję przyjmując wartość w r. 1954 za 100. Początkowo silny wzrost wskaźnika wywołany był oddawaniem do ruchu nowych obiektów w fabrykach starych, usuwaniem wąskich przejść produkcyjnych, wprowadzaniem mechanizacji, usprawnieniami itp. Począwszy od r. 1950 wskaźnik wykazuje stabilizację spowodowaną rozruchami nowych, dużych ciągów produkcyjnych w odbudowanych nowych zakładach, przede wszystkim w Oświęcimiu i Kędzierzynie. Zakłady te wymagały przed rozruchem oraz w czasie dłużej trwających rozruchów znacznego powiększenia załogi, co z natury rzeczy obniża efekt ekonomiczny w zakresie zatrudnienia. Ponadto w ostatnich latach uruchomiono głównie artykuły masowe, jak nawozy, które nie dają tak wysokich efektów finansowych, jak produkcje organiczne planowane w dalszym rozwoju. Zaznaczyć jednak należy, że brak pożądanej dynamiki wskaźnika zatrudnienia jest częściowo spowodowany wolnym tempem wprowadzania postępu technicznego i mechanizacji oraz niedostosowaniem w niektórych zakładach w pełni bazy technicznej do nowych, powiększonych zadań. Wprawdzie w przekroju całego przemysłu syntezy występuje chwilowa stabilizacja wskaźnika, jednak w pewnych działach wskaźniki rzeczowe wykazują znaczną progresję, np. produkcja kg N na głowę robotnika.

Akcja socjalna

W latach 1945—46 akcja socjalna znajdowała się w początkowej fazie, obejmowała stołówki i świetlice dla dorosłych. Właściwy rozwój tej akcji zaczynał się w r. 1947. Poza dalszym zorganizowaniem świetlic i stołówek zwrócono poważną uwagę na zagadnienie opieki nad matką i dzieckiem. Stale wzrastająca kadra kobiet pracujących stwarzała konieczność uruchomienia placówek takich jak żłobki, przedszkola, świetlice dziecięce, kolonie i półkolonie.

Tabela 6 ilustruje osiągnięcia w tym zakresie.

Tabela 6. Rozbudowa urządzeń socjalnych w zakładach przemysłu syntezy w latach 1949—55

	1949		1955	
	Ilość plac.	Ilość miejsc	Ilość plac.	Ilość miejsc
Przedszkola	5	360	8	680
Świetlice	3	350	4	670
Żłobek	3	65	6	350
Kolonie	3	620	10	2600
Półkolonie	2	220	6	780

Do poważniejszych osiągnięć na tym polu należą budowy pięknych i nowoczesnych obiektów dziecięcych, jak budowa dużego obiektu w Tarnowie (ok. 10 000 m³), w którym mieści się żłobek i świetlica. Wzrastająca stale załoga zakładów oraz ich odległość od większych ośrodków sanitarnych dyktowała konieczność stworzenia i rozwoju opieki profilaktycznej. Opiekę tę stworzono na wszystkich zakładach przemysłu syntezy, uruchamiając ambulatoria, przychodnie dentystyczne, aparaty rentgenowskie itp. Ilość korzystających z porad w tych ośrodkach stale wzrasta i tak np. w samym tylko Chorzowie udzielono w r. 1954 ponad 30 500 porad, w Kędzierzynie ilość lekarzy na przestrzeni 3 lat wzrosła z jednego do 8.

Wzrastające stale równolegle ze wzrostem zatrudnienia potrzeby mieszkaniowe znalazły swoje najkonieczniejsze zaspokojenie przez budowę hoteli robotniczych i domów mieszkalnych. Jako najważniejsze osiągnięcie w tym względzie wymienić należy duże osiedle w Oświęcimiu oraz oddanie do użytku około 4 500 izb mieszkalnych w Kędzierzynie na przestrzeni sześciu ostatnich lat. Trzeba jednak zaznaczyć, że akcja mieszkaniowa jest nadal niedostateczna i wymaga uporządkowania oraz właściwego rozwoju. Przyspieszenie rozbudowy nowoczesnych osiedli względnie domów mieszkalnych przy wszystkich zakładach przemysłu syntezy jest sprawą nagłą.

Brak należytego rozwiązania zagadnień mieszkaniowych w przekroju najbliższych 2—3 lat może poważnie zahamować planowany rozwój zakładów.

Domy kultury, stołówki, nowe hotele, zakłady usługowe oraz punkty usługowe OZR na terenie samych zakładów w pobliżu miejsc pracy zamykają dorobek socjalny przemysłu syntezy z końcem 6-letniego planu: gospodarczego poważnymi osiągnięciami.

Na wzmiankę zasługuje również poważny rozwój bibliotekarstwa, radiofonizowanie zakładów, szeroko prowadzona akcja kulturalno-oświatowa oraz rozwój kultury fizycznej. Życie sportowe zakładów skupia się w klubach i licznych kołach sportowych.

Bezpieczeństwo i higiena pracy

Na przestrzeni dziesięciolecia zagadnienia bezpieczeństwa i higieny pracy rozwijały się i pogłębiały równolegle z postępem metod pracy odnośnie służby, rozwojem produkcji i wzrostem zatrudnienia. We wszystkich zakładach funkcjonuje przeszkolona służba bhp. W ostatnich latach zaznacza się spadek wypadków ciężkich i biorąc pod uwagę wzrost zatrudnienia spadek wypadków w ogólności. Stale wzrastają nakłady, co obrazować mogą cyfry za ostatnie lata. W roku 1951 wyniosły one 9 mln zł, w r. 1954 ponad 25 mln zł. Świadczy to o trosce o te sprawy. Wiele wypadków powoduje nieostrożność i brak doświadczenia, dlatego dalszy rozwój akcji bhp, szkolenie odnośnej służby i samych pracowników oraz odpowiednia propaganda są zadaniami wielkiej wagi.

Analiza kosztów i akumulacja

Kształtowanie się jednostkowych kosztów wynikowych nie daje w przemyśle syntezy właściwego obrazu postępu jaki poczyniono w tym zakresie ze względu na brak porównywalności będący wynikiem zmian poszczególnych składników kosztów, jak podwyżki zarobków, zmiany cen surowców i in. Natomiast obserwacja korzystnego kształtowania się w poszczególnych latach niektórych elementów kosztów własnych, co jest wynikiem wzrostu produkcji, postępu technicznego i intensyfikacji urządzeń, postępu organizacyjnego i in., prowadzi do wniosku, iż kształtowanie się kosztów w dziesięcioleciu ma przebieg na ogół pomyślny. Przemysł syntezy pracuje coraz ekonomiczniej, jakkolwiek w tej dziedzinie jest jeszcze wiele do zrobienia.

Ogólna wartość uzyskanej obniżki kosztów wyraziła się w roku 1951 przez 14,2, w r. 1952 przez 13,7, w r. 1953 — 15,6 mln zł. W r. 1954 obniżki nie zrealizowano głównie z powodu trudności w dostawach energii obcej w Chorzowie. W I półroczu 1955 r. obniżka kształtuje się pomyślnie. Przemysł syntezy realizuje i planuje cały szereg pociągnień technicznych, gospodarczych i organizacyjnych zmierzających do dalszej obniżki kosztów. Oprócz podanych już w ustępie charakteryzującym postęp techniczny, interesujące będzie podanie kilku przykładów z zakresu gospodarki surowcowej. Poważne oszczędności uzyskano przez zastąpienie surowców zastępczych, jak: półkoks oraz koksik hutniczy do produkcji karbidu zamiast koksu, soda zamiast saletry do odfluorowania przy produkcji precypitatu, częściowe zastąpienie koksu naftowego koksom pakowym oraz grafitu naturalnego przez elektrografit w Raciborzu.

Perspektywy rozwojowe

Dalszy rozwój przemysłu syntezy chemicznej wynika z założeń ogólnogospodarczych i jest logicznym następstwem osiągnięć minionego dziesięciolecia. W planie 5-letnim ma on skupić prawie połowę potencjału inwestycyjnego całego przemysłu chemicznego. Plan ten przewiduje wykończenie inwestycji rozpoczętych w 6-leciu, budowę obiektów nowych oraz przygotowanie się do następnego okresu rozwojowego. Dalszy rozwój obejmie zarówno produkcję nieorganiczną, jak i organiczną, przy czym dopiero 5-lecie ma przynieść znaczny wzrost tej ostatniej. W stosunku do roku 1955 jako wyjściowego produkcja związanego azotu ma wzrosnąć przeszło dwukrotnie, produkcja karbidu dwukrotnie, chloru ośmiokrotnie,

półkoku trzykrotnie, wyrobów z węgla uszlachetnionego prawie dwukrotnie.

W syntezie organicznej na pierwszy plan pod względem ilościowym wysunie się w 5-leciu chemia acetyleny, przeróbka aromatów, organicznych produktów z azotniaku oraz uszlachetniona przeróbka produktów syntezy Fischera-Tropscha. Planowana jest również znaczna rozbudowa niektórych produkcji już istniejących, jak metanol, formalina, fenol, bezwodnik ftalowy, aceton, kwas octowy, trójchloroetylen i inne. Pod koniec 5-lecia przewiduje się uruchomienie produkcji opartych na etylenie z gazu koksowniczego i acetylenie z półspalania frakcji metanowej tego gazu.

W ciągu 5-lecia mają być wprowadzone nowe asortymenty nawozów azotowych: saletra amonowa i mocznik.

Główne kierunki produkcji organicznej będą następujące: tworzywa sztuczne i surowce tworzywowe, surowce dla włókien syntetycznych, kwasy tłuszczowe i syntetyczne środki piorące, rozpuszczalniki i zmiękczacze, różne surowce i półprodukty.

Wzrost produkcji paliw syntetycznych przewidziany jest jedynie w zakresie odpowiadającym wzrostowi półkoksowania i w drodze intensyfikacji istniejącej syntezy. Najważniejszymi nowymi dużymi produkcjami będą: kauczuk syntetyczny buna, polichlorek winylu, polistyren, mocznik i kleje mocznikowe, melamina i żywice melaminowe, kaprolaktam, poliakrylonitryl, kwasy tłuszczowe i sulfonaty alkoholi tłuszczowych, alkilarylosulfonaty, butanol, oktanol, glikol etylenowy, ftalany wyższych alkoholi. W dalszym etapie planu 5-letniego ma być uruchomiona produkcja cyjanowodoru metodą formamidową. Poza tym ma być uruchomiony cały szereg produkcji mniejszych, m. in. na półtechnicznych instalacjach, najpierw doświadczalnych, a następnie produkcyjnych.

Większość planowanych nowych produktów stanowią albo artykuły konsumpcyjne powszechnego użytku albo surowce do wyrobu tych artykułów w innych przemysłach.

Dla zorientowania się w rozmiarach planowanej rozbudowy służyć mogą wskaźniki przewidzianego wzrostu podstawowych surowców oraz wzrost zatrudnienia i masy towarowej. Zużycie węgla ma wzrosnąć trzykrotnie, koks o około 65%, gazu ziemnego blisko dwukrotnie, węglowodorów aromatycznych przeszło czterokrotnie, kamienia wapiennego 2,5-krotnie, soli kuchennej sześciokrotnie.

W planie 5-letnim przewiduje się dokonanie podstawowych prac koniecznych dla rozwoju w następnym okresie planowania gospodarczego. Najważniejsze z nich są następujące: prace badawcze laboratoryjne i półtechniczne oraz projektowe w daleko szerszym niż dotychczas zakresie, przygotowanie urządzeń podstawowych pomocniczych ogólnofabrycznych dla przyszłej rozbudowy z budową energetyki na czele, rozpoczęcie budowy niektórych obiektów, które wejdą do eksploatacji po 5-leciu. Szczególnie ważne będą badania i inne przygotowania techniczne i ekonomiczne niezbędne dla zabezpieczenia szerszych podstaw surowcowych, zwłaszcza w zakresie wykorzystania węgla kamiennego, brunatnego i łupków bitumicznych, wosku montanowego, gazu ziemnego i zawartych w nim węglowodorów wyższych, gazu koksowniczego oraz w zakresie jeszcze szerszego wykorzystania węglowodorów smoły węglowej i chemicznej przeróbki produktów naftowych.

Celowe wydaje się podkreślenie, iż realizacja nakreślonej powyżej w najogólniejszym skrócie rozbudowy przemysłu syn-

tezy chemicznej zależy od odpowiedniego ukształtowania się warunków. Najważniejsze z nich są następujące:

- Wykonanie na czas prac badawczych i projektowych, uzależnione od postawienia odpowiednich placówek na odpowiednim poziomie pod względem ilości i jakości personelu i pomocy technicznych oraz kredytów.
- Włączenie do prac badawczych, względnie częściowe przynajmniej wykorzystanie, potencjału naukowego z zewnątrz przemysłu.
- Kontakt z zagranicznymi placówkami badawczymi i projektowymi i możliwość jeszcze szerszego niż dotychczas wykorzystania doświadczeń zagranicznych. Powiększenie potencjału wykonawczego współpracujących przedsiębiorstw budowlano-montażowych.
- Powiększenie potencjału produkcyjnego przemysłu budowy aparatury chemicznej i armatury oraz środków transportowych, rozwój przemysłu budowy aparatury pomiarowo-kontrolnej oraz tworzywa zastępczych, który pozwoli na opamiętanie braku metalicznych tworzyw deficytowych.
- Stałe podnoszenie kwalifikacji zawodowych kadr technicznych.
- Szybszy rozwój przyfabrycznego budownictwa mieszkaniowego.

W zakończeniu podano spis kilkunastu artykułów z krajowej prasy technicznej zawierających dane mogące stanowić uzupełnienie podanych informacji statystycznych oraz nakreślonej problematyki.

W zebraniu materiałów udzielili nam pomocy Koledzy z CZP Syntezy Chemicznej i Biur Zbytu Nawozów Sztucznych, Prod. Nieorganicznych i Węglowodórnych, za co składamy im podziękowanie, szczególnie zaś Inż. S. Żuczkiewiczowi i Mgr J. Przemiśkiemu.

Literatura

1. W. Bobrownicki, *Zagadnienia sztucznych nawozów azotowych i fosforowych*, Sprawozd. z Kongr. NOI 1938
2. T. Stobiecki, *Przegląd Chem.*, **3**, 279 (1939)
3. E. Barwiński, *Przem. Chem.*, **1**(24), 36 (1945)
4. B. Rumiński, *Przem. Chem.*, **2**(25), 173 (1946)
5. W. Bobrownicki, T. Stobiecki, *Przegląd Chem.*, **6**, 173 (1948)
6. T. Stobiecki, *Przem. Chem.*, **5**(28), 138 (1949)
7. A. Radliński, *Gosp. Planowa*, **1**, 20 (1954)
8. M. Miazgowa, *Chemik*, **7**, 170 (1954)
9. S. Sobek, *Chemik*, **7**, 334 (1954)
10. B. Więclawek, *Przem. Chem.*, **3**(26), 75 (1947)
11. F. Kacprzak, *Przem. Chem.*, **3**(26), 499 (1947)
12. W. Leśniński, *Roczn. Chemii*, **23**, 147 (1949)
13. A. Jarzyński, *Synteza benzyny jako źródła związków organicznych*, *Chemia i Technika*, VIII, Warszawa 1950
14. S. Bretsznajder, *Drogi rozwoju wielkiej syntezy chemicznej*, *Chemia i Technika*, VIII, Warszawa 1950
15. R. Dobrowolski, *Chemik*, **5**, 266 (1952)
16. M. Niesiołowski, *Przem. Chem.*, **9**(32), 47 (1953)
17. W. Kisielow, *Przem. Chem.*, **10**(33), 200 (1954)
18. Z. Ładowski, *Chemik*, **7**, 233 (1954)
19. M. Śmiałowski, *Nauka Polska*, **2**, 125 (1954)
20. W. Świętosławski, *Nauka Polska*, **3**, 29 (1955)
21. B. Rumiński, *Nowe Drogi*, nr 12, 19 (1954)
22. R. Dobrowolski, *Chemik*, **8**, 36 (1955)
23. Szereg artykułów w „Wiadomościach Rynku Chemicznego”

Zakłady Przemysłu Azotowego Kędzierzyn

K. Laidler

661.5

Zakłady syntezy chemicznej znane pod nazwą „Zakłady Przemysłu Azotowego Kędzierzyn” powstały na terenie budowanych od roku 1939 i 1944 zakładów „IG. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Heydebreck”, które dostały się w 1946 r. pod zarząd polski bez urządzeń, ze zniszczonymi przez działania wojenne budynkami i konstrukcjami oraz uzbrojeniem terenu uszkodzonym w latach 1942—1944 licznymi bombardowaniami lotnictwa sprzymierzonych.

W okresie formułowania planu 6-letniego poddano szczegółowej analizie technicznej i ekonomicznej możliwości lokalizacji na terenie powyższym syntezy amoniaku i przerobu tego amoniaku na saletrzak.

W oparciu o wyniki tej analizy zdecydowana została w maju 1948 r. przez Rząd Rzeczypospolitej budowa fabryki nawozów azotowych w Kędzierzynie z terminem uruchomienia pierwszego etapu produkcji w trzecim kwartale 1953 r.

W 1948 r. utworzona została dyrekcja budowy, która do 1954 r. łączyła zadania generalnego projektanta, wykonawcy poważnej części aparatury i urządzeń i generalnego wykonawcy z zadaniami bezpośredniego inwestora.

Główne zadania projektowe przypadły krajowemu biurom projektowania, które do 1953 r. ukształtowały stronę technologiczną i budowlaną fabryki azotowej. Połowa zdolności produkcyjnej została oddana do eksploatacji w pierwszym kwartale 1954 r., a druga połowa w pierwszym kwartale 1955 r.

Dziesięcioletni plan rozwoju zakładów

Usytuowanie obiektów tej fabryki azotowej na terenie, który w wyniku bombardowań zachodnio-niemieckiego przemysłu chemicznego był przystosowany w okresie 1942—1945 do zaspokajania różnorakich potrzeb wojennej gospodarki nie-

mieckiej, wymagało równoczesnego rozwiązania perspektywicznego planu rozbudowy Zakładów jako całości.

Trzeba tutaj podać, że Kędzierzyn (IG Heydebreck) był przygotowywany od 1939 r. do następujących podstawowych produkcji: około 2000 doboton izobutanolu i metanolu, około 200 doboton izooktanu z izobutylenem (izobutanolu), około 60 doboton poliizobutylenem (opanolu B) metodą polimerizacji we wrzącym etylenie, około 200 doboton kauczuku butyleno-butadienowego z butanu z Blachowni katalitycznie odwodornianego, około 100 doboton polietylenowych olejów smarów z etanu z Blachowni termicznie odwodornianego do etylenu, który polimeryzowano wobec AlCl_3 , około 20 doboton gliceryny metodą Fleminga, około 100 doboton kwasów tłuszczowych przez utlenianie syntetycznego gazu parafinowego, około 1000 doboton amoniaku, około 600 doboton stężonego kwasu azotowego, powyżej 2000 doboton nawozów azotowych i mieszanych azotofosforowych, 60 doboton mocznika, około 60 doboton formamidu, 20 doboton chloru przy pomocy elektrolizy soli kuchennej w obrotowych elektrolizerach rtęciowych. Budowano ponadto oddziały półspalania metanu z gazu koksowniczego do acetyleny z uwodnieniem do acetonu, oddziały formaldehydu, kaurytu, wody utlenionej, czteroetyliku ołowiu i szeregu innych produkcji.

Do 1944 r. rozpoczęto produkcję metanolu, izobutanolu, izooktanu, kwasów tłuszczowych, amoniaku i chloru.

W 1948 r. i 1949 r. opracowany został przez Dyрекcję Budowy dziesięcioletni plan rozwoju Zakładów, którego podstawowe założenia były następujące: produkcja amoniaku zostanie rozbudowana z przerobem do saletrzaku i do mocznika z syntezą amoniaku sprężona będzie synteza alkoholi i formamidu. Fabryka gazów do powyższych syntez gazowywać będzie nie tylko koks i półkoks, ale również rozfrakcjonować gaz koksowniczy dostarczając gaz mieszany do syntezy amoniaku, gaz wodny bezazotowy do syntezy alkoholi, dwutlenek węgla o czystości 96 — 98,5%, tlenek węgla o czystości 95%. Rozfrakcjonowanie gazu koksowniczego dostarczy ponadto 6 doboton etylenu o czystości 98 — 99% i 15 ton acetyleny obok bezazotowego gazu do syntezy z półspalania metanu z tlenem. Formamid przerobiony będzie do cyjanowodoru, a ten ostatni z acetylenem z półspalania metanu do akrylonitrylu polimeryzowanego w dalszej kolejności i przerabianego na włókno typu „Orlon”.

Dodatkowo 30 doboton cyjanamidu wapnia z Zakładów Azotowych w Chorzowie będzie przetwarzane do dwucyanodwumidu i melaminy. Mocznik, dwucyanodwumid i melamina będą oddawane do przemysłu tworzyw sztucznych, a częściowo przerabiane na miejscu do żywic o charakterze środków pomocniczych dla włókiennictwa, garbarstwa, przemysłu papierniczego, lakierniczego oraz klejów dla przemysłu drzewnego itp.

Zakłada się współpracę z Zakładami Syntezy Chemicznej Oświęcim, Zakładami Koksochemicznymi w Blachowni i Zdzieszowicach i rafineriami nafty w Trzebień i innych. Węglowodory alifatyczne makroparafiny, gazu parafinowego, petrolat, oleju dieslowego i kogazyny mają być przerabiane do emulgujących wosków syntetycznych, do syntetycznych kwasów tłuszczowych (w tym głównie do kwasów z przeznaczeniem na mydła), dalej do sulfonowanego kerylobenzenu i siarczanów syntetycznych alkoholi C_{10} — C_{20} jako syntetycznych środków piorących i do kondensatów z tlenkiem etylu dla włókiennictwa.

Zakres syntez na bazie węglowodorowej obejmuje również produkcję rozpuszczalników (alkoholi, amin i estrów), zmiękczaczy (ftalanów a także estrów kwasów tłuszczowych) i żywic węglowodorowych. Podobne plany sprzężonych produkcji związków azotowych z szerokim asortymentem produkcji organicznych zrealizowane zostały i są obecnie realizowane w przemyśle niemieckim, amerykańskim, angielskim (zakłady w Leuna, Ludwigshafen, Bilingham-Wilton, New Orleans firmy American Cyanamid Co.).

Jako czynniki decydujące o koncentracji rozważanych produkcji w obrębie Kędzierzyna uwzględniono przede wszystkim przygotowanie terenu do bardzo podobnych produkcji powiązanych surowcami i półproduktami i podobieństwem metod produkcyjnych. Ten ostatni czynnik nabiera szczególnego znaczenia w przypadkach, w których określone urządzenia produkcyjne mogą być wykorzystane alternatywnie do kilku produkcji, jak to ma miejsce przy syntezach i uwodornieniach wysokociśnieniowych (np. gdzie synteza amoniaku i alkoholi może być przeprowadzona w tych samych albo bardzo podobnych urządzeniach), przy utlenianiu tlenem powietrza w fazie cieklej, jak np. gazu parafinowego do kwasów tłuszczowych,

albo izopropylobenzenu do nadtlenu w syntezie fenolu przy alkilacjach wobec AlCl_3 czy estryfikacjach okresowych.

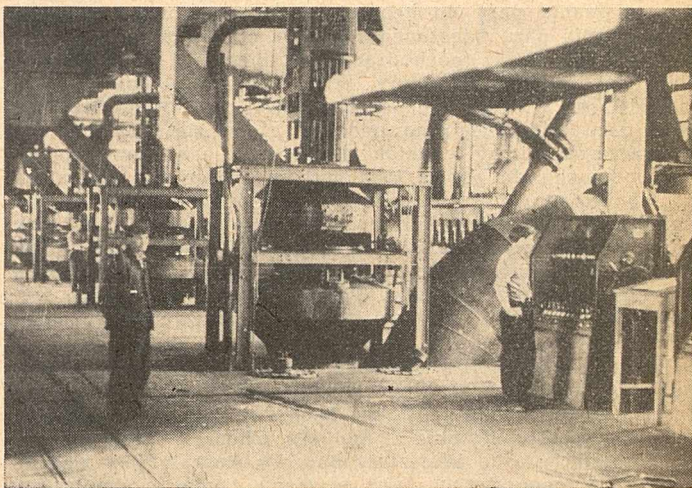
Z zaplanowanych w 1949 r. oddziałów do produkcji weszły obok fabryki azotowej wytwórnia octanu butylu, w rozruchu technologicznym znajdują się wytwórnie kwasów tłuszczowych, w fazie robót budowlano-montażowych dalsze oddziały wytwarzania amoniaku, kwasu azotowego i saletrzaku, wytwórnia mocznika i alkoholi. Część tych oddziałów budowana jest w oparciu o typowe projekty biur projektowych w ZSRR (GIAP i GIPROANILKRASKA) i NRD (KLB w Lipsku). Projekty te zostały dostosowane do warunków lokalnych przez polskie biura projektowe przy uwzględnieniu wyników polskich prac badawczych. Na wynikach prac badawczych prowadzonych dla Zakładów przez Instytut Chemii Ogólnej i Instytut Tworzyw w Warszawie, Instytut Włókiennictwa, Instytut Syntezy Chemicznej, Oddział w Kędzierzynie i przez własny Wydział Instalacji Próbnych oparto projekty wytwórni syntetycznych wosków, dwucyanodwumidu, melaminy, żywicy melaminowych i dwucyanodwumidowych, alkoholi wyższych i ftalanów.

Prace badawcze traktowane są przez Zakłady nie tylko jako główne narzędzie postępu technicznego, ale też jako najważniejszy środek opanowania nowych produkcji.

Znaczenie ZPA Kędzierzyna dla gospodarki narodowej jest już obecnie po roku produkcji duże. Produkcja azotu związanego (w postaci saletrzaku) jest trzykrotnie wyższa aniżeli produkcja azotu związanego w Mościcach w 1938 r. i oznacza podniesienie poziomu nawożenia powierzchni uprawnej kraju o 3 kg N do 9 kg N/ha. Zwiększenie produkcji Kędzierzyna do lipca 1957 r. przyniesie wzrost tego poziomu o dalszych 5 kg N/ha. Równoległe ze wzrostem ilościowym produkcji azotowej będzie postępowało obniżenie kosztu tej produkcji poważnie zmechanizowanej, a więc mało pracochłonnej i charakteryzującej się dobrymi wskaźnikami zużycia surowców i energii. Dodatkowe obniżenie kosztu spowoduje udział w ogólnych kosztach zakładowych cennych produkcji organicznych.

Technologia produkcji związków azotowych

Produkcja saletrzaku obejmuje długi szereg kolejnych operacji, na które składają się: wytwarzanie surowego gazu do syntezy, jego odpylanie i odsiarczanie, konwersja tlenku węgla, kompresja wstępna gazu skonwertowanego i wymycie



Rys. 1. Podest sterowniczy generatorów gazu mieszanego

wodą pod ciśnieniem, kompresja wtórna i wymycie ługiem miedziowym, synteza i odparowanie amoniaku, utlenianie amoniaku do tlenków azotu, utlenianie i absorpcja tlenków w wodzie z utworzeniem kwasu azotowego, zobojętnianie kwasu azotowego amoniakiem i zateżnianie utworzonego azotan amonowego, wymieszanie stopu azotan amonowego z mączką kamienia wapiennego i granulowanie mieszaniny metodą wieżową, ożębienie produktu zgranulowanego i oddzielanie pyłu i nadziarna do dodatkowego traktowania, workowanie i magazynowanie.

Urządzenia dla powyższych operacji przy produkcji amoniaku z przerobem na saletrzak zaprojektowane zostały przez zespół projektantów „Biprochemu” z inż. inż. L. Sobolewskim, St. Weinem, M. Kasprzykiem, J. Strzelczykiem, W. Fischerem,

E. Muszyńskim, J. Mincem, J. Badianem, T. Gromnickim, J. Rudnickim i wielu innymi pod kierownictwem inż. W. Plaskury i przy udziale w podstawowych decyzjach prof. inż. T. Hoblera i prof. inż. W. Bobrownickiego. Projekty urządzeń transportowych CBKM w Bytomiu zostały wykonane pod kierownictwem inż. Ungera i Zalewskiego, projekty budowlane Gliw. Biura Bud. Przem. pod kierownictwem inż. St. Hupscha i inż. Zarzyckiego. Poza tym cały szereg projektów wykonały biura specjalistyczne, np. dla chłodnictwa, centralnego ogrzewania, wentylacji itp.

Wytwarzanie surowego gazu mieszanego

Do wytwarzania surowego gazu mieszanego, o przeciętnym składzie: 9,5% CO_2 , 32,0% CO , 33,8% H_2 , 0,6% CH_4 , 22,2% N_2 , użyto koksu, którego analiza wykazała: wilgoci 7–13%, popiołu 10–12,5%. Granulacja użytego koksu była: 5–10% o ziarnie 0–20 mm, 40–70% — ziarno 20–40 mm, 25–55% — 40–80 mm. Zaprojektowano generatory okresowe z płaszczem wodnym o średnicy wewnętrznej 3,5 m zaopatrzone w ruszt schodkowy, suche odprowadzenie żużla, całkowicie zautomatyzowane z indywidualną wagą, rolkową odsiewką podziarną do 10 mm i elektryczną sygnalizacją położenia zasuw. Zespół zasuw sterowany jest płynem hydraulicznym pod ciśnieniem 20 atm, który dopuszczany jest do cylindrów serwowatorów przez automat napędzany silnikiem elektrycznym. Podest sterowniczy generatorów podano na zdjęciu (rys. 1).

Z generatorów obok gazu mieszanego można odbierać w razie potrzeby gaz wodny o niskiej zawartości azotu dla celów syntezy alkoholu. Dla uzyskania maksymalnej wydajności zgazowania koksu do CO i H_2 zastosował projektant cykl, w którym wzbogaca gaz wodny w azot wycinkiem gazu podmuchowego, który posiada najwyższą zawartość tlenu węgla (z końca okresu podmuchu powietrznego). Długość cyklu wynosi obecnie 163 sekundy, z czego 39,5 sek podmuch, 50 sek gazowanie z dołu, 60 sek gazowanie z dołu, 14 sek gazowanie drugie z dołu. Z podmuchu powietrznego wycinek 8-sekundowy odprowadza się do zbiornika gazowego.

W tych warunkach projektant uzyskał obniżenie w gazie podmuchowym odprowadzanym do komina zawartości tlenu węgla do granicy, która nie uzasadnia dopalania tego tlenu węgla i zabudowania kotła spalin. Dlatego każdy generator jest zaopatrzony dotychczas tylko w komorę regeneracyjną, której zadaniem stanowi wykorzystywanie ciepła własnego gazu do podgrzania pary do generatora. Przy podanym sposobie wytwarzania gazu mieszanego zawiera on więcej pyłu i więcej połączeń siarki (pochodzących z domieszki gazu podmuchowego) aniżeli gaz wodny. Przy ciśnieniu podmuchu 1300 mm H_2O na wlocie do generatora uzyskano dotychczas 7000 Nm^3 gazu mieszanego na godzinę, czego się jednakże nie uważa za szczytowy wydatek generatora. Podniesienie ciśnienia podmuchu do ponad 1500 mm na wlocie do generatora po opanowaniu dotychczasowego nadmiernego wywierania mniejszych kawałków koksu i skrócenie cyklu do 120 sek pozwoli najprawdopodobniej na uzyskanie (na koksie 40–80 mm) do 9000 Nm^3 gazu mieszanego na godzinę. Dotychczasowe zużycie koksu przy wydatku 7000 Nm^3 gazu mieszanego wynosi 0,55 t na 1000 Nm^3 gazu surowego, a zużycie pary obcej 0,75 t.

Płaszcz generatorów spawane na miejscu montażu wykonane zostały przez Zakłady Budowy Kotłów w Sosnowcu, ruszty wykonały Zakłady im. Szadkowskiego w Krakowie, wagi i automaty Wyrskie Z. Bud. Ap. Chem., a zasuwę z serwowatorami własne Warsztaty Budowy Aparatury w Kędzierzynie. W generatorach tych w ciągu ruchu wystąpiła konieczność zmian pewnych elementów odsiewki koksu i pierścienia ślizgowego rusztu. Celowe okazało się także poprawienie smarowania rusztu przy pomocy smarownicy dającej możliwości indywidualnej regulacji dopływu smaru do poszczególnych punktów smarowania. Nie zdał właściwie egzaminu typ zastosowanych wag. Wreszcie niektóre materiały nie wytrzymały warunków pracy. Dotyczy to w szczególności pierścieni uszczelniających zasuwę, które stosunkowo szybko korodują i erodują, przestają być szczelne i które są obecnie wymieniane na pierścienie z materiałów stopowych. Inicjatywa wszystkich tych zmian wychodziła od załogi ruchowej, wśród której dużą umiejętnością obserwacji i analizy trudności wyróżnili się inżynierowie i technicy L. Kmiec, H. Głód, K. Mucha, E. Szklarczyk i Bednarz.

Gaz z generatorów jest chłodzony w skrubierach zraszanych wodą, dla której przewidziano alkaliczowanie mlekiem wapniowym do wstępnego odsiarczania, po czym dmuchawy ga-

zowe podają gaz do instalacji odsiarczania pod ciśnieniem 1700 mm H_2O . Zbiornik gazowy znajduje się na boczniku.

Pomimo, że generatory „Biprochem” pracują na ogół zadowalająco, uważa się jednak, że konieczna jest ich intensyfikacja. W tym celu został zaprojektowany przez „Biprochem” płaski ruszt ze zgarniaczem obrotowym typowym dla rusztu Brasserta, który w dalszych generatorach zastąpi dotychczasowy ruszt schodkowy. Pozwoli to na wyeliminowanie uciążliwej pracy ręcznej odzूलowania i na zgazowanie przy pomocy mieszanki parowo-tlenowej odsiewki koksowej o wielkości ziarna 10–20 mm w jednym albo dwóch generatorach przeznaczonych specjalnie do tego celu. Same generatory mieszczą się wewnątrz budynku, natomiast pozostała aparatura ustawiona jest na zewnątrz budynku.

Urządzenia nakokszowania generatorowni projektowane przez CBKM Bytom i wykonane przez przedsiębiorstwa CZBud. Maszyn Ciężkich są całkowicie zmechanizowane i pracują zgodnie z założeniami projektowymi. Trzy wywrotnice wagonowe wyładują koks z węglarek do zapasników, skąd jest on odbierany przez dwa podnośniki skipowe transportujące go na poziom bunkrów ponad generatorami. Na skład pojemności 25 tys. ton odbiera koks z węglarek chwytnikiem most przeładunkowy. Ten sam most w razie potrzeby podaje ze składu koks na taśmy transporterów taśmowych, które dostarczają go do zapasników pod wywrotnicami. Zmechanizowany jest również załadunek żużla na wagony kolejowe. Maszynownia generatorów o kubaturze 26.000 m^3 mieści dmuchawy powietrza jednostopniowe odśrodkowe po 1.000 Nm^3 powietrza/min, pompy zasilające płaszcze wodne generatorów, pompy emulsji sterowniczej i dwie stacje pomp obiegu wody chłodzącej generatorowni.

Odpylanie i odsiarczanie gazu mieszanego

W okresie projektowania pierwszego etapu fabryki azotowej tj. w 1948 r. projektant miał do wyboru tylko dwie metody odsiarczania: odsiarczanie suche przy pomocy rudy darniowej i odsiarczanie mokre roztworem węgla sodowego z regeneracją roztworu za pomocą powietrza, co nie dawało możliwości odzyskiwania siarkowodoru w stężeniu pozwalającym na jego utlenianie do siarki.

Zdecydowano wówczas instalować mokre odsiarczanie przy pomocy węgla sodowego na część zdolności produkcyjnej amoniaku jako instalację prowizoryczną, a równolegle odbudować zniszczoną instalację suchego odsiarczania za pomocą węgla aktywowanego. Dla oczyszczenia gazu od pyłu, który, jak uczyniło doświadczenie innych zakładów, wyciera wirniki dmuchaw gazowych zmuszając do zbyt częstych remontów tych dmuchaw i który może osadzać się na powierzchni węgla aktywowanego powodując zmniejszenie jego aktywności, wybrano elektrofiltry zamiast płuczek Theissona jako zużywające mniej energii elektrycznej.

Do odpylania gazu zbudowano 5 elektrofiltrów (na napięcie 40.000 V obsługiwanych przez stację 4 prostowników mechanicznych) na ssaniu trzech dmuchaw gazowych, każda sprężająca 16.000 m^3 gazu/h do 1.700 mm H_2O . Instalacja odsiarczania węglanem sodowym składa się z dwóch skrubierów połączonych równolegle, każdy o średnicy 3,17 m i wysokości 25 m. Skrubery te podzielone są na 2 komory jedna nad drugą w ten sposób, że dolne pracują jako właściwe absorbery siarkowodoru, a górne służą do desorpcji siarkowodoru z kwaśnego siarczku sodowego przy pomocy powietrza. Przy obciążeniu skrubierów 20.000 m^3/h i 4 procentowym stężeniu roztworu węgla sodowego po wymyciu w gazie pozostaje średnio 300 mg $\text{H}_2\text{S}/\text{m}^3$ przy zużyciu sody 0,7 kg/1.000 m^3 . Wymyciu ulega 85% siarkowodoru zawartego w gazie przy podanym obciążeniu instalacji. Objętość powietrza tłoczona na skuber 30.000 Nm^3/h .

Instalacja odsiarczania węglem aktywowanym pracuje równolegle do instalacji odsiarczania mokrego i składa się z zespołu 14 adsorberów wypełnionych węglem aktywowanym F i 2 zespołów regeneracji wielosiarczku amonowego, który służy do wymywania siarki osadzonej na węglu. Wypełnienie każdego z adsorberów stanowi 7 t węgla aktywowanego F o wielkości ziarna 1–4 mm. Stosowany równoległy przepływ gazu przez każdy adsorber wynosi początkowo 3.500 m^3/h , przy czym spadek ciśnienia na adsorberze wynosi 40 mm. W miarę adsorbowania się siarki na węglu opory wzrastają do 100 mm, a przepływ spada do 1.500 m^3/h . W tych warunkach adsorber znajduje się w linii 400 godzin, po którym to czasie wysycenie węgla wynosi około 30% siarki licząc na wagę węgla aktywowanego. Gaz mieszany zawiera dostateczną ilość tlenu, zbyteczne jest więc dodawa-

nie tlenu jak również zbyt duży jest dodatek amoniaku, ponieważ amoniak doprowadza się z odpadkowym tlenkiem węgla z instalacji regeneracji ługu miedziowego. Wymyście siarki odbywa się w ciągu 48 godzin, po czym w ciągu kilku godzin suszy się adsorber odsiarczonym gazem i włącza do ruchu.

Konwersja tlenku węgla

Oddział konwersji CO składa się z 10 zespołów konwersji na wspólnym kolektorze, z których każdy składa się z podgrzewacza wody do temperatury 85°C o powierzchni 350 m², skrubera nasycającego gaz podgrzaną wodą, mieszałnika pary dodatkowej, konwertera właściwego, skrubera kondensującego nadmiar pary i chłodnicy końcowej. Właściwy konwerter posiada w dolnej części wymiennik ciepły o powierzchni wymiany cieplnej 800 m², który podgrzewa gaz wymieszany z parą wodną ciepłem gazu opuszczającego katalizator do temperatury ponad 300°C. W górnej części konwertera znajduje się 7.500 kg katalizatora w trzech warstwach, których temperatura utrzymywana jest na odpowiednim poziomie przez dodatkową powierzchnię wymiany cieplnej 100 m² stworzoną przez wbudowanie w kosz katalityczny rurek Fielda. Skrubery nasycające i kondensujące dla pięciu zespołów obsługiwane są przez jeden agregat dwu pomp wodnych, przy czym jedna pompa przetłacza wodę gorącą (80°) ze skrubera kondensującego nadmiar pary do skrubera nasycalnika, a druga wodę ochłodzoną (65°) ze skrubera nasycalnika do skrubera kondensacyjnego. Konwertery znajdują się w budynku o kubaturze 11.000 m³, podczas gdy wszystkie skrubery ustawiono wzdłuż budynku na wolnym powietrzu. W powyższym systemie osiąga się wyniki następujące: godzinowy przepływ gazu 3.500 Nm³/h i jednostkę przy początkowej zawartości CO = 32%.

Skład gazu skonwertowanego: 27,7% CO₂, 3,6% CO, 51,0% H₂, 17,3% N₂, liczone na 1.000 Nm³ gazu skonwertowanego; zużycie pary obcej 0,48 tony, zużycie energii elektrycznej 6,6 kWh.

Pomimo niskiego zużycia pary obcej, które udowadnia słuszność założeń do bilansu cieplnego, w ruchu długotrwałym wystąpiły trudności nadmiernego ścierania katalizatora połączone z wydmuchiwaniami wytworzonego pyłu i zmniejszeniem zdolności konwertowania. Skłoniły one projektanta do zmniejszenia prędkości liniowej gazu w warstwie katalizatora przez powiększenie przekroju przestrzeni katalitycznej w koszu katalitycznym.

Za wyborem opisanego systemu konwersji CO przemawiały w 1948 r. następujące względy: w systemach konwersji pod podwyższonym ciśnieniem (10 czy 25 atm) występuje korozja, a oszczędności, które obiecywała konwersja ciśnieniowa w zużyciu energii sprężania gazu do mycia wodnego, byłyby zmniejszone o straty spowodowane koniecznością użycia pary pod ciśnieniem 10 czy 25 atm, a więc niemożnością wykorzystania tego wyższego ciśnienia pary do produkcji energii. Niemożność przeprowadzenia w 1948 r. dodatkowych badań i studiów ograniczyła powiększenie jednostki pracującej na innym zakładzie do granic „bezpiecznej ekstrapolacji”. Natomiast przy wyborze systemu dla powiększenia produkcji amoniaku w Kędzierzynie z przerobem na inne nawozy azotowe, zdecydowano w 1953 r. budowę zespołów konwersji gazu mieszanego każdy dla 30 ton NH₃/doba w tzw. oddziale konwersji III.

Konwersja II dysponuje własnym obiegiem wody chłodzącej i podobnie konwersja III będzie posiadać własny obieg wody chłodzącej.

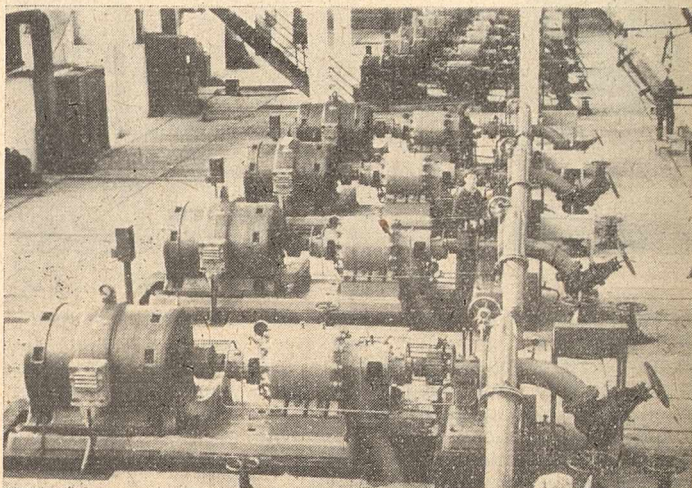
Kompresja wstępna i mycie wodne dla syntezy NH₃

Gaz skonwertowany przepływa do oddziału kompresji wstępnej i mycia wodnego (hala kubatury 32.000 m³), gdzie jest sprężony do 10,5 atm przez trzy turbosprężarki każda na 27.600 Nm³ gazu na godzinę napędzana silnikiem 4.500 kW. Turbosprężarki były projektowane i wykonane jako dwukorpusowe przez Zakłady im. Lenina w Pilźnie (Skoda). W czasie rozruchu wymagały zmian łożyska oporowe wału niskoprężnego korpusu i uszczelnienia labiryntowe korpusów. Turbosprężarki zaopatrzone są w automatyczną olejową regulację upustu bocznikowego typu Askania. Silniki asynchroniczne produkcji krajowej pracują zadowalająco. Gaz sprężony do 10,5 atm. przepływa przez 15 płuczek połączonych równolegle, każda o średnicy 2 m i wysokości 22 m, w których jest przemywany wodą w przeciwnym kierunku do wypełnienia pierścieniami Raschiga. Każda płuczka zasilana jest 800 m³/h wody podawanej przez pompę odśrodkową napę-

dzaną przez turbinę Francis, na rotorze której woda opuszczająca płuczkę ulega rozprężeniu (zdjęcie na rys. 2). Pompa napędzana jest dodatkowo przez silnik 430 kW 6000 V, 1500 obr, ponieważ turbina pozwala odzyskać tylko część mocy potrzebnej do napędu. Woda z turbin Francis odpływa przez zbiornik ekspansji wstępnej (gdzie uwalnia dwutlenek węgla obok H₂ i N₂) do wieży regeneracyjnej, na wypełnieniu której traci resztę CO₂.

Kompresja i mycie wysokociśnieniowe dla NH₃

Gaz mieszany po opuszczeniu płuczek mycia wodnego wymaga jeszcze oczyszczenia dodatkowego od CO₂ i CO, co przeprowadza się dla syntezy amoniaku oddanej do ruchu po trzecim stopniu kompresorów tłokowych, a więc przy ciśnieniu 120 atm. W tym celu poddaje się gaz myciu ługiem miedziowym (o następującym składzie: jonów Cu 115—120 g w 1 l, ługu miedzi całkowitej 140 g, amoniaku 150—160 g,



Rys. 2. Agregaty pomp turbinowo-silnikowego oddziału mycia wodnego

CO₂ 140—155 g w 1 l ługu), a następnie barbotażowi w roztworze ługu sodowego, po których to operacjach zawartość CO w gazie wynosi przeciętnie 10—40 części na milion, a CO₂ — 0—20 części na milion. Warunkiem dobrej pracy mycia miedziowego poza składem i objętością ługu jest jego temperatura, która powinna wynosić ok. 10°C. Oddział posiada kompresory tłokowe 4-stopniowe o normalnej zdolności kompresji 7.600 Nm³ gazu/h, (co odpowiada 60 doboton amoniaku), napędzane silnikami 1.500 kW, dostarczane przez Zakłady im. Lenina w Pilźnie, i 6 zespołów mycia sprężonych z własnymi indywidualnymi zespołami ciągłej regeneracji ługu miedziowego. Płuczki mycia ługiem miedziowym o wewnętrznej średnicy 700 mm i wysokości 15 m zasilane są 25 m³/h ługu miedziowego tłoczonego przez napędzane elektryczne pompy Triplex projektowane i wykonane przez Zakłady im. Szadkowskiego w Krakowie.

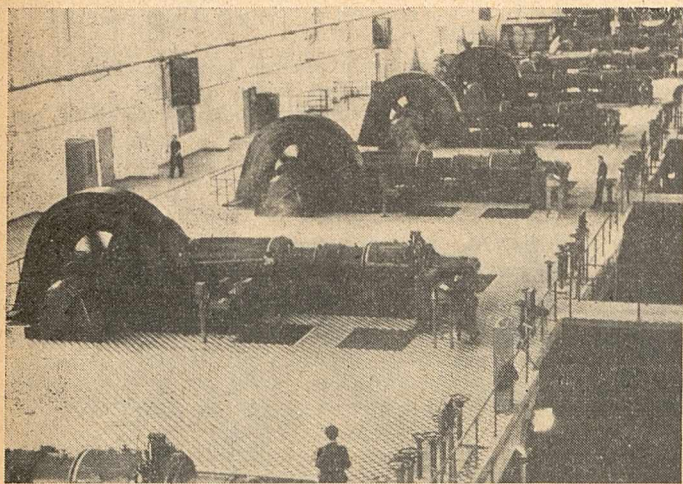
Ług miedziowy z płuczki odpływa po rozprężeniu do ciśnienia powyżej atmosferycznego do zwartego systemu skrubów i wymienników ciepła, w których oddaje związany w płuczce w postaci połączenia kompleksowego tlenek węgla, dwutlenek węgla i amoniak jako produkty częściowej dysocjacji. Tak więc ług miedziowy przepływa najpierw przez skrub, w którym podgrzewa się do około 50°C przy pomocy gazów wylotowych z regeneratora, po czym podgrzewa się do około 70°C przez pośrednią wymianę ciepła z ługiem zregenerowanym opuszczającym regenerację, wreszcie ulega podgrzaniu do najwyższej temperatury w systemie (około 80°C) w tzw. regeneratorze, który zaopatrzony jest w węzownice parowe.

Ług miedziowy uwolniony w regeneratorze od CO, części zaabsorbowanego CO₂ i NH₃ przepływa przez wspomniany wymiennik ciepła, chłodnicę wodną, skruberek, w którym przy pomocy strumienia powietrza następuje utlenienie części miedzi jednowartościowej do dwuwartościowej i na końcu przez chłodnicę obiegu amoniakalnego, po czym przed powrotem na ssanie pompy Triplex otrzymuje jeszcze potrzebną ilość ciekłego amoniaku.

Opisanych 6 zespołów płuczek i wymienników zostało rozmieszczone na żelbetonowej konstrukcji wzdłuż hali kompresorowni (kubatury 130.000 m³), w której kompresory ustawio-

no na starych fundamentach (patrz zdjęcia rys. 3 i 4). Wzdłuż wewnętrznej ściany tegoż budynku zmontowano stacje sterownicze i pompy zespołów mycia i regeneracji ługu, używając w ten sposób łatwość komunikowania się obsługi kompresorów i zespołów mycia i regeneracji.

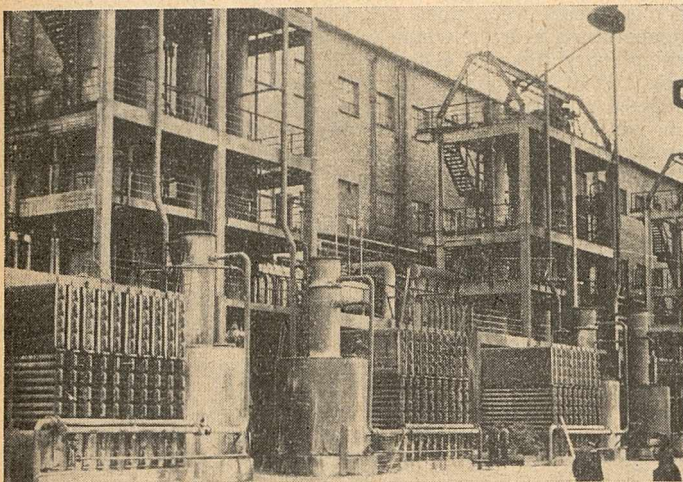
System mycia i regeneracji sprawił przy rozruchu pierwszej jednostki większe trudności aniżeli te, których należało oczekiwać. W szczególności w systemie ciśnieniowym wystę-



Rys. 3. Kompresory syntezy amoniaku

powały przerzuty ługu miedziowego do płuczki sodowej, a w systemie regeneracji przerzuty z regeneratora do kolumny i zaburzenia w przepływie ługu. Ponadto były trudności redukcji ługu miedziowego do wymaganej zawartości miedzi jednowartościowej, dla opanowania których zbudowano reduktor zaopatrzony w wężownicę parową, w którym podgrzewano partię ługu 7 m³ pod ciśnieniem 3 atm wytworzonym przez wydzielane gazy.

Komisja specjalistów z innych zakładów pod przewodnictwem Wiceministra inż. A. Kowalskiego dokonała dodatkowych pomiarów i wprowadziła pewne zmiany konstrukcyjne dla pierwszej jednostki (w rozruchu) i dalszych jednostek (w montażu), po wykonaniu których regeneracja przebiega już bez trudności.



Rys. 4. Zespoły mycia i regeneracji ługu miedziowego

Kontrola pracy zespołu mycia i regeneracji ługu miedziowego, tak ważna dla właściwego przebiegu ruchu syntezy, polega przede wszystkim na konduktometrycznym ciągłym oznaczaniu śladów CO i CO₂ w gazie oczyszczonym. Wartości przewodnictwa są w sposób ciągły rejestrowane przy pomocy rekorderów.

W opisanym systemie regeneracji ługu miedziowego zużycie energii elektrycznej do chłodzenia ługu amoniakiem wynosi 75 kWh na 1 tonę wytworzonego amoniaku przy temperaturze wody chłodzącej 18°C, a zużycie pary o ciśnieniu 5 atm wynosi 900 kg na 1 tonę amoniaku. Oddział kompresji i mycia wysokociśnieniowego I dysponuje własnym obiegiem wodnym.

Rozbudowa produkcji amoniaku o dalszych 240 doboton oparta będzie o dostarczony z ZSRR zespół do mycia miedziowego pod ciśnieniem 320 atm z rozprężaniem zużytego ługu miedziowego w ekspanderach tłoczących zregenerowany ług miedziowy do płuczek. Zużyty ług będzie regenerowany w systemie wielozbiornikowym, w którym stosuje się również próżnię. Urządzenia powyższe będą zlokalizowane na konstrukcjach i w budynkach, które w czasie wojny zbudowano dla identycznego systemu aparatury.

Synteza amoniaku w eksploatacji

Synteze amoniaku przeprowadza się pod ciśnieniem 290—305 atm i w temperaturach 450—520° na aktywowanym katalizatorze żelazowym w dziewięciu zespołach aparaturowych, z których każdy obejmuje: kompresor cyrkulacyjny z filtrem do oddzielenia oleju, konwerter syntezy, chłodnicę wodną bogatej mieszanki za konwerterem, wymiennik ciepła tejże mieszanki za pomocą gazu uwolnionego w separatorze od wytworzonego amoniaku, chłodnicę-wykrapacz niskotemperaturowy bogatej mieszanki przy pomocy wrzącego amoniaku (tzw. kondensator amoniakalny) oraz separator wykroplonego amoniaku z gazu, który w instalacji stanowi dolną część wymiennika ciepła.

Konwerter syntezy ma wewnętrzną średnicę 760 mm, długość 12 m i mieści w swej dolnej części wymiennik ciepła o powierzchni wymiany cieplnej 100 m², a w górnej części kosz katalityczny z 4,5 t katalizatora. Katalizator ten chłodzi dodatkowa powierzchnia wymiany cieplnej 22 m². Kosz katalityczny posiada rozruchowy grzejnik elektryczny. Kompresory cyrkulacyjne mają zdolność przetłaczania każdy po 110 m³/h, przy czym na każde dwa konwertery zainstalowano po trzy kompresory cyrkulacyjne.

Kompresory cyrkulacyjne (dostarczone przez Zakłady im. Lenina w Pilźnie) napędzane są za pomocą silników komutatorowych, których obroty regulowane są zdalnie z tablicy sterowniczej. Tablica ta biegnie po wewnętrznej stronie ściany budynku kompresorów cyrkulacyjnych o kubaturze 57.000 m³, do której doprowadzono do aparatów przewody gazowe grupując na tablicy wentyle regulacyjne, wentyle próbkowe i instrumenty pomiarowe wszystkich 9 jednostek syntezy. Obok tablicy znajdują się również pulpity sterownicze transformatorów do grzejników rozruchowych. Filtry, wymienniki ciepła, chłodnice wodne i amoniakalne znajdują się na polu pomiędzy halą kompresorów cyrkulacyjnych a bokami betonowymi, w których znajdują się konwertery syntezy. Boks obsługiwany będą przez kran portalowy nośności 150 ton. Naczynia ciśnieniowe zostały dostarczone przez przemysł czechosłowacki i są kute z wyjątkiem płuczek 120 atm, z których ostatnie są spawane. Płaszczki konwerterów były odkute ze stali stopowych.

Duże trudności w okresie rozruchu sprawiły wnętrza konwerterów, z których pierwsze zostały wykonane ze stali węglistej (z powodu niemożności dostarczenia wówczas przez przemysł krajowy żądanych stali stopowych). Wnętrza te z powodu braku odpowiedniego pieca nie były również wyżarzane w strumieniu wodoru, co odbiło się na ich żywotności. Natomiast krótkotrwałe wyżarzenie do temperatury 350°C w strumieniu gazu mieszanego podgrzewanego grzejnikiem rozruchowym w płaszczu konwertera nie poprawiało w sposób wyraźny własności materiału. Szczególnie rura centralna kosza katalitycznego ulegała szybkiej korozji wodorowej w ten sposób, że tworzące się na jej powierzchni bąble zakleszczały rozruchowy grzejnik elektryczny powodując zwarcia. Wnętrza te wymieniono na wnętrza ze stali chromoniklowej 18/8 i na wnętrza ze stali chromowej o zawartości 2,5—3,3% Cr, 0,2—0,3% Mo, 0,2—0,4% Ni, 0,08—0,15% C. Do pierwszych trzech jednostek syntezy użyto armatury wysokociśnieniowej typu znormalizowanego dla zakładów IG, do dalszych zespołów armatury zaprojektowanej przez inż. Strzelczyka i wykonanej przez warsztaty budowy aparatury w Kędzierzynie.

Zespoły syntezy podłączone są do kolektora gazu świeżego na razie równolegle. Projektant przewidział jednakże również możliwość szeregowego podłączenia jednostek syntezy. Instrumentacja pojedynczej pętli syntezy obejmuje wskaźnik ilości obrotów kompresora cyrkulacyjnego, wskaźnik poziomu amoniaku w separatorze, manometry i wskaźniki temperatur, rekorder temperatur w katalizatorze, ciągły analizator zawartości H₂ w czystym gazie do syntezy, ciągły analizator zawartości amoniaku przed i za konwerterem i ciągły analizator w świetle podczerwonym zawartości metanu.

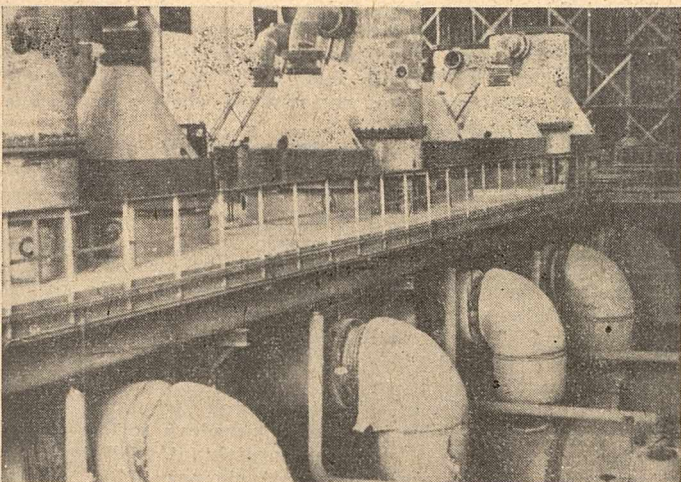
Przy połączeniu równoległym uzyskano dotychczas następujące wyniki: na 1 tonę amoniaku zużywano w marcu i kwietniu br. gazu skonwertowanego 4.750 Nm^3 , 0.9 t pary wodnej (do regeneracji ługu miedziowego) i 2.150 kWh . Na powyższe zużycie energii elektrycznej składa się zużycie turbokompresorów gazu skonwertowanego do 10 atm i agregatów mycia wodnego 1.200 kWh , kompresorów tłokowych z 10 atm do 305 atm i pomp mycia i regeneracji ługu miedziowego 800 kWh , kompresorów cyrkulacyjnych syntezy 75 kWh , kompresorów chłodniczych regeneracji ługu miedziowego 75 kWh . Wyniki powyższe nie zadowalają jeszcze ani projektantów, ani załogi z inżynierami i technikami J. Moskałem, K. Chmielewskim, St. Bachenem, B. Stenzlem, J. Matysiakiem, M. Kozłowskim na czele i niewątpliwie ulegną dalszej poprawie. W Oddziale Instytutu Syntezy w Chorzowie pod kierunkiem prof. dr E. Błasiaka prowadzone są prace nad poprawą własności katalizatora, jeśli chodzi o obniżenie temperatury jego pracy, przy utrzymaniu wysokiej konwersji i przy powiększeniu szybkości przestrzennej a także, jeśli chodzi o skrócenie czasu redukcji.

Zamierza się również poprawić pracę filtrów olejowych, wypróbować wnętrza konwerterów nowej konstrukcji, wpływ prekatalizy i sposobu doprowadzenia świeżego gazu do obiegu syntezy, wreszcie planuje się po podłączeniu szeregowym jednostek syntezy i związanym z nim wzbogaceniu odlotowego gazu w argon i metan zainstalować urządzenia do zimnego rozfrakcjonowania celem wytwarzania argonu dla celów spawalniczych. Powiększenie zdolności produkcyjnej amoniaku będzie przeprowadzone przez zainstalowanie urządzeń z dostaw radzieckich, które będą pracować w układzie jednego konwertera prekatalizy współpracującego z dwoma konwerterami syntezy, przy czym cyrkulacyjne kompresory o zdolności przetłaczania $180 \text{ m}^3/\text{h}$ będą połączone na wspólny kolektor.

Wytwarzanie kwasu azotowego dla produkcji saletrzaku

Wytwarzanie saletrzaku wymaga przemiany połowy amoniaku na kwas azotowy.

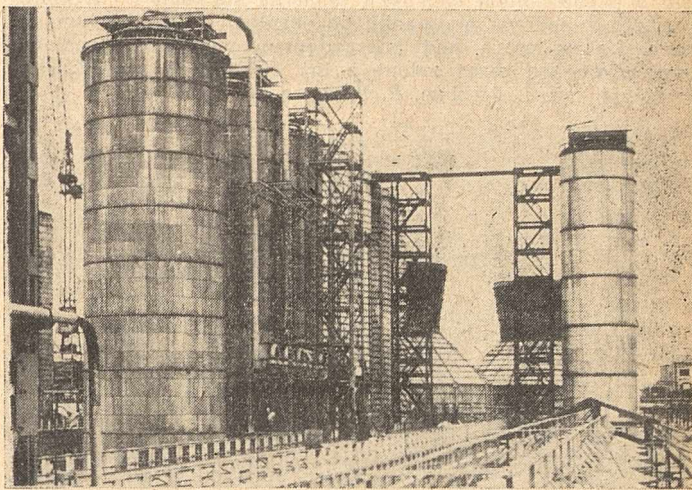
Biprocem zaprojektował w tym celu dwa systemy. Jeden do spalania amoniaku i absorpcji tlenków pod ciśnieniem atmosferycznym, a drugi do spalania NH_3 pod ciśnieniem atmosferycznym z absorpcją pod ciśnieniem 5 m słupa H_2O . Ten stan rzeczy wynika z posiadania na terenie zakładu systemu absorpcyjnego 15 wież ceramicznych, którego budowa nie została ukończona w czasie wojny, a także z konieczności roz-



Rys. 5. Utlenianie amoniaku i kotły spalynowe

budowy o 50% zdolności produkcyjnej oddziału po rozpoczęciu montażu pierwotnie zaprojektowanej instalacji spalania NH_3 . Dodatkowa zdolność wytwórcza, ze względu na brak miejsca, w hali utleniaczy o kubaturze 45.000 m^3 , wymagała systemu bardziej oszczędnościowego pod względem zabudowy powierzchni niż zaprojektowany system pod ciśnieniem atmosferycznym. Ten ostatni składa się z palników o średnicy 2 m wyposażonych każdy w 2 siatki platynowo-rodowe (5% rodu) o grubości drutu $0,09 \text{ mm}$. Każdy palnik spala po 10 ton amoniaku na dobę, a są one obsługiwane przez 3 dmuchawy powietrzno-amoniakalne (22.000 Nm^3 powietrza/h, $2.400 \text{ Nm}^3 \text{ NH}_3$) dostarczane przez NRD (zdjęcie na rys. 5).

Stosunek amoniaku do powietrza jest regulowany automatycznie przez hydrauliczne regulatory (Askania NRD), a poza tym w razie wypadnięcia silników dmuchaw powietrzno-amoniakalnych dopływ amoniaku odcinają automatycznie zasuw szybko-zamykające. Mieszanka o zawartości $10.8\text{--}11\%$ amoniaku nie jest podgrzewana i dopływa z mieszalnika do siatek z góry. Powietrze i amoniak oczyszcza się najpierw na filtrach workowych a potem na porolitywych. Dwa utleniacze posiadają wspólny mieszalnik i zarazem filtr porolityowy



Rys. 6. System absorpcyjny kwasu azotowego

i wspólny leżący kocioł spalin o powierzchni 420 m^2 produkujący parę 10 atm dla oddziału saletrzaku. Na przewodach tlenkowych z kotłów do kolektora, do którego są podłączone huraganowe chłodnice wodne, wbudowano filtry dla odzyskania pyłu platynowego. Sześć chłodnic wodnych o powierzchni chłodzącej po 650 m^2 , zbudowanych z rur o średnicy $21/19 \text{ mm}$, wykrapla z gazów nitrozowych nadmiar wody ochładzając je do 45°C .

Z kolektora przetłaczają ochłodzone gazy tlenkowe dmuchawy tlenkowe, każda po $22.000 \text{ Nm}^3/\text{godz}$ przy 600 mm sł. H_2O , do systemu absorpcyjnego złożonego z 3 wież metalowych o średnicy 8 m i wysokości 23 m i z 3 równoległe połączonych rzędów po 4 wieże o średnicy 6 m i wysokości 23 m (zdjęcie na rys. 6).

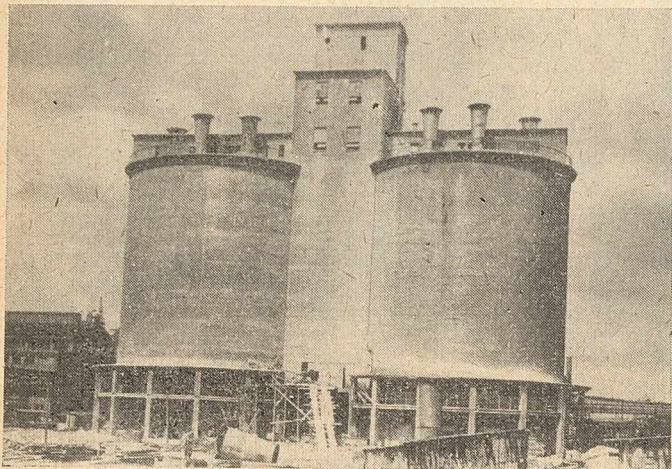
Wieże te są zbudowane z kształtek ceramicznych kwasoodpornych; pomiędzy dwie warstwy kształtek wklejona jest podwójna warstwa opanolu o grubości 3 mm dla zapewnienia im koniecznej szczelności. Każda z wież posiada swój indywidualny obieg kwasu i odprowadza z obiegu stale pewną objętość kwasu do sąsiedniej wieży w ten sposób, że przepływ kwasu w całym systemie absorpcyjnym odbywa się w przeciwną stronę do kierunku przepływu gazów nitrozowych. Ponieważ reakcja utleniania NO jest egzotermiczna, wieże metalowe zaopatrzone są w zespoły chłodnic rurkowych (wieża pierwsza „oksydacyjna” 520 m^2 powierzchnia chłodzenia, druga wieża „produkcyjna” 780 m^2 , trzecia wieża 520 m^2), a wieże ceramiczne (4 i 5 po 260 m^2 , 6 i 7 po 93 m^2) posiadają chłodnice ociekowe specjalnej konstrukcji, w których rury zostały zastąpione przez przewody o przekroju elipsoidalnym utworzone przez odpowiednio wygięte i pospawane blachy.

Obiegi kwasowe poszczególnych wież mają następujące zdolności przetłaczania kwasu: wieża pierwsza, druga i trzecia po 540 m^3 , czwarta, piąta po 180 m^3 , szósta i siódma po 120 m^3 . Aparaturę uzupełniają 2 jednostki bielenia kwasu i stokaż kwasu. Z wyjątkiem dmuchaw powietrzno-amoniakalnych, pomp kwasowych i regulatorów Askania, które sprowadzono z NRD, cała aparatura, armatura wraz z dmuchawami tlenkowymi została wykonana przez przemysł krajowy.

Największą trudność w czasie rozruchu sprawiały nieszczelności wież metalowych spawanych w trudnych warunkach atmosferycznych. Dalszą trudność sprawiała niska początkowa wydajność spalania amoniaku 93% . Początkowy rozruch wykazał, że oba palniki podłączone do wspólnego mieszalnika filtru nie otrzymują mieszanki o tym samym składzie i w tej samej objętości i że ciśnienie mieszanki na siatkach pulsuje. Po przebudowaniu mieszalnika, w którym projektant nie zachował absolutnego podobieństwa geometrycznego dróg mieszanki do obu palników, i po podłączeniu kolektora amo-

niaku do zbiornika gazowego (początkowo zbiornik stanowił tylko bocznik, a amoniak gazowy dopływał wprost) stworzono dla palników równomierniejsze warunki dopływu mieszanki. Dodatkowo umieszczono w palnikach niewielką warstwę pierścieni Raschiga, która lepiej rozdzielała mieszanke na powierzchni siatek. W ten sposób na dwóch siatkach podniesiono wydajność spalania o 2%.

W okresie początkowym nierównomierna praca siatek była szczególnie wyraźna przy zapalaniu palników, co objawiało się występowaniem ciemnych plam na siatkach i co doprowadziło w jednym przypadku do eksplozji zbiornika kondensatu. Dalsze prace nad poprawieniem wydajności spalania prowadzone są przez załogę z inż. F. Dryndą, mgr Z. Pracowitym, inż. J. Pasztem, E. Pieczorą na czele.



Rys. 7. Wieże granulacyjne saletrzaku

Drugi system przemiany amoniaku do kwasu stosuje palniki o średnicy 3 m nasadzone na kotłach La Monta. Palniki spalające po 10 t amoniaku na 2 siatkach będą obsługiwane przez dmuchawy powietrzno-amoniakalne tego samego typu co w systemie pierwszym. Zamiast chłodnic rurowych zaprojektowano wykroplenie nadmiaru wody z gazów nitrozowych przy pomocy skrubera z obiegiem słabego kwasu i chłodnicami tego kwasu jako rozwiązanie inwestycyjnie tańsze. Projekt przewiduje dalej turbodmuchawy tlenków przetłaczające ochłodzone gazy pod ciśnieniem 5 m słupa wody do trzech wież metalowych o średnicy 7,2 m, wysokości 13 m i po rozprężeniu do dalszych czterech wież ceramicznych. Oba systemy posiadają własny obieg wody chłodzącej z trzema chłodnicami kominowymi zaopatrzonymi w wentylatory sztucznego ciągu. Napędy wentylatorów posiadają silniki 220 kW i urządzenia do zmiany ilości obrotów do 65 na minutę, co pozwala na uzyskanie odpowiednio niskiej temperatury wody chłodzącej. Oba systemy posiadają również urządzenia do zobojętniania ścieków kwaśnych.

Dalsze powiększenie zdolności wytwórczej kwasu azotowego będzie oparte o dostawy radzieckie kompletnych urządzeń dla oddziału kwasu azotowego III. Spalanie pod ciśnieniem atmosferycznym jest wyposażone w utleniacze o średnicy 2 m na 10 t amoniaku każdy, podgrzewacze powietrza, leżące kotły parowe, kondensatory rurowe. Urządzenia do absorpcji obejmują absorpcję kwasną i alkaliczną. Oddział kwasu azotowego III został usytuowany w bezpośrednim sąsiedztwie obiektów kwasu azotowego I, dzięki czemu oddział przeróbki ługów alkalicznej absorpcji obu oddziałów będzie wspólny.

Wytwarzanie saletrzaku

Operacje wytwarzania saletrzaku przeprowadza się w urządzeniach i obiektach zaprojektowanych całkowicie przez podane już krajowe biura projektowe. Zobojętnianie kwasu azotowego amoniakiem zachodzi według metody prof. Hoblera w kolumnach — skrubarach o średnicy 2,2 m, wysokości 11,2 m i dobowej zdolności wytwarzania 150 t azotanu amonowego o stężeniu 73—75%. W kolumnach utrzymuje się za pomocą pomp obieg azotanu amonowego, z którego tylko część odprowadza się dalej. W obiegowym azotanie amonowym rozpuszcza się u góry kolumny gazowy amoniak, który zobojętnia się kwasem azotowym w przewodzie mającym stworzyć warunki zobojętniania pod podwyższonym ciśnieniem hydrostatycznym.

Pary przegrzanego w trakcie tego zobojętniania azotanu amonowego odparowują częściowo w kolumnie do strumienia powietrza, przez co następuje wstępne zateżnienie. W dalszym ciągu azotan amonowy zostaje podgrzewany do 94,5% w dwustopniowym systemie, w którym pierwszy stopień stanowi podgrzewacz ługu z 75% do około 80% ogrzewane oparami z drugiego stopnia; drugi stopień stanowi 10 wyparek przelotowych ogrzewanych nasyconą parą 9 atm z kotłów. Ług z wyparek spływa przewodem stanowiącym jednocześnie zbiornik buforowy do stacji ciągłych mieszalników z suchą mączką wapienną, a stamtąd do wirówek dwóch wież granulacyjnych. Wirówki posiadają wirniki, których ilość obrotów może być regulowana w granicach 400—800 obr. na min.

Wieże granulacyjne o średnicy 20 m i wysokości 24 m (zdjęcie na rys. 7) zaopatrzone są każda w 5 kominów z wentylatorami wyciągowymi (po 30.000 m³ na godz.), które zasysają nieklimatyzowane powietrze przez okna ponad dnem wieży. Dno wież zamknięte jest obrotowym rusztem schodkowym, którego zadaniem jest dodatkowe chłodzenie granulki na tarczy specjalnym strumieniem powietrza (90.000 Nm³/godz.). Nieruchomy zgarniacz zrzuca produkt na taśmy transportujące go do oziębiarek bębnowych i do sortowni, gdzie nadziarno powyżej 5 mm oddzielone na sitach wibracyjnych zostaje rozdrobnione przez łamacze, a podziarno — pył do 0,5 mm zawrócone do mieszalników. Pudrowany produkt granulacji transportowany jest do sortowni zasadniczo do stacji automatycznych workownic (f-my Haver-Becker) jedno-wentylowych o zdolności zaworkowania 3.600 t saletrzaku na dobę w 50-kilogramowych workach wentylowych. Ośiem kolumn zobojętniających z pompownią i maszynownią, stacją wyparek, trzy ciągi oziębiarek, cztery ciągi sortownicze i stacja pudrowania umieszczone są w budynku o kubaturze 55.000 m³, kubatura dwóch wież granulacyjnych wraz z przynależną żelbetonową przybudówką wynosi 25.000 m³, cztery łamacze szczękowe kamienia wapiennego i cztery młyny Loescha wraz z instalacją odpylania oraz stacją kompresorów powietrznych do transportu pneumatycznego zmielonej i poduszowanej mączki mieszczą się w hali o kubaturze 10.800 m³.

Magazyn saletrzaku (w budowie) ze stacją workownic i sortownią produktu odbieranego z magazynu o zdolności składowania do 180.000 ton saletrzaku luzem dwunawowy całkowicie zmechanizowany i klimatyzowany posiadać będzie kubaturę 225.000 m³ (zdjęcie na rys. 8).

Skład kamienia wapiennego zmechanizowany przy pomocy wywrotnicy wagonowej i wyciągu składowego typu Aumunda zabezpiecza możliwość składowania na osiem tygodni.

Z wyjątkiem pomp kwasoodpornych, urządzeń młynowni kamienia wapiennego (dostawy NRD), kompresorów powietrza (dostawa węgierska), wag Libra do mączki wapiennej i workownic (dostawa z Niem. R. Fed.), cała aparatura, maszyny i urządzenia transportowe, sortownicze zostały wykonane przez przemysł krajowy.

Trudności rozruchowe wystąpiły w sortowni, gdzie elewatory kubełkowe musiały być wymienione na elewatory innego typu. Nie spełniła też w pełni oczekiwań praca rusztów wież granulacyjnych. Niedostateczna okazała się ponadto ochrona betonu przed korozją, przede wszystkim pował obu wież granulacyjnych i bunkrów ponad workownicami, a poza tym w kilku przypadkach trzeba było z powodu korozji wymienić stalowe i aluminiowe elementy i rurowanie na kwasoodporne. Trudności te załoga rozpoznała i opanowała przy pomocy projektantów dzięki wysiłkowi inżynierów i techników: St. Dębskiego, J. Rudnickiego, St. Łysonia, J. Jarosza. Praca kolumn zobojętniających, wyparek i podgrzewaczy, mieszalników i wirówek, urządzeń sortowniczych potwierdziła założenia i obliczenia projektantów. Dotychczas osiągnięte wyniki wyrażają się w zużyciu pary 0,625 t, energii elektrycznej 46 kWh na 1 t saletrzaku o 20,5% N. Rozbudowa produkcji saletrzaku realizuje się w oparciu o reżim ruchowy uwzględniający własne doświadczenie ruchowe a także wieloletnie doświadczenie przemysłu chemicznego ZSRR w produkcji saletry amonowej i możliwość produkowania wyżej procentowego saletrzaku (25% N).

Produkcje organiczne

Ciąg produkcyjny nawozów azotowych został szerzej potraktowany jako najważniejsze zadanie ZPA Kędzierzyn do 1955 r. W ciągu pięciolecia do 1960 r. zostaną zrealizowane założenia planu Zakładów w zakresie wielobranżowej produkcji sprężonej, Kędzierzyn będzie w 1960 r. wytwarzać 0,6 kg syntetycznych środków biorących na głowę mieszkańca, co podniesie obecną niską konsumpcję roczną do 2,5 kg na głowę.

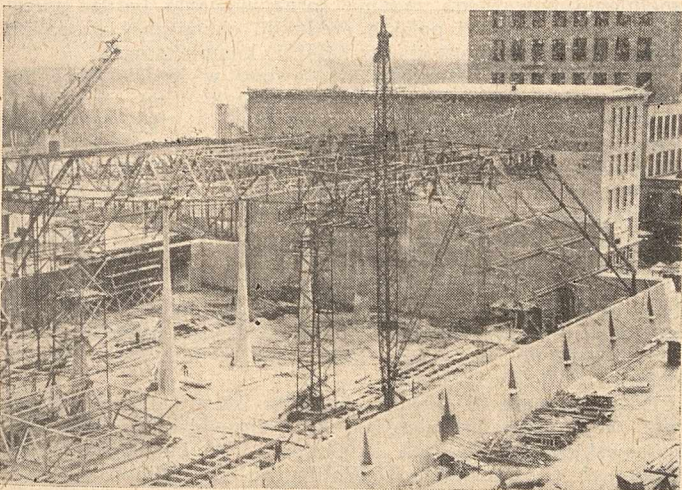
wę; dalszą wytwórczość stanowić będą półprodukty do żywic i tworzyw obok gotowych żywic lakierniczych, włókienniczych, garbarskich, papierniczych, dla przemysłu drzewnego, zmiękczaczy i tworzyw, co pozwoli wraz z produkcją innych zakładów postawić niedostateczną w chwili obecnej w kraju konsumpcję żywic i tworzyw na poziomie przekraczającym 2,0 kg na głowę mieszkańca. Dodatkowo obecny deficyt włókien włenopodobnych zmniejszy produkcja polimeru akrylonitrylowego. Znaczenie tych produkcji dla kraju nie wymaga komentarzy, a wątpliwości mogłaby jedynie budzić realność planu, gdyby nie to, że dokumentacja, wykonanie urządzeń i montaż całego szeregu oddziałów są już obecnie poważnie zaawansowane. W ciągu 1956 i 1957 r. rozpoczyna produkcję oddziały mocznika, dwucyjanodwuamidu, melaminy i żywic stanowiących ich pochodne, w 1958 r. — alkoholi.

Ogólnie należy stwierdzić, że Fabrykę Związków Azotowych w Kędzierzynie charakteryzuje w porównaniu ze starszymi fabrykami azotowymi w kraju pełna mechanizacja transportu materiałów stałych i sypkich, większa seryjność maszyn i urządzeń pozwalająca na organizację produkcji oszczędniejszą pod względem robocizny, rozmieszczenie większej ilości urządzeń na zewnątrz budynków, co powiększa bezpieczeństwo i higienę pracy, lepiej klimatyzowane hale fabryczne, co stwarza odpowiednie warunki higieny pracy. W porównaniu z najnowocześniejszymi fabrykami azotowymi fabryka w Kędzierzynie posiada za małe jednostki konwersji CO i syntezy amoniaku.

Synteza mocznika

Synteza ta będzie prowadzona pod ciśnieniem 130 atm w temperaturze 170° z 50% nadmiarem amoniaku, który w dalszym ciągu będzie zużyty w oddziale saletrzaku. Ciśnienie syntezy zostało dostosowane do posiadanych autoklawów. Dwutlenek węgla oczyszczony od siarkowodoru na węglu aktywowanym E będzie sprężany do 150 atm przez kompresory pionowe trójstopniowe po 1.400 Nm³/h. Amoniak ciekły będzie podawany przez pompy Triplex 55 l/min do autoklawów o średnicy 800 mm, długości 9.000 mm. Z autoklawów stop będzie odpuszczany przez wentyle ekspansyjne do dalszej aparatury, gdzie nastąpi rozkład karbaminianu i odpędzenie amoniaku i dwutlenku węgla, dalej podgrzanie stopu mocznikowego w przelotowych wyparkach próżniowych, krystalizacja stopu, odcentryfugowanie kryształu, wysuszenie i zaworkowanie.

Kompresory i pompy Triplex zmontowano w hali o kubaturze 10.000 m³, autoklawy w boksach betonowych na zewnątrz hali kompresorów, przeróbkę łągu umiejscowiono w budynku trójkondygnacyjnym 10.000 m³. Część łągu będzie przerabiana na miejscu do klejów mocznikowo-formal-

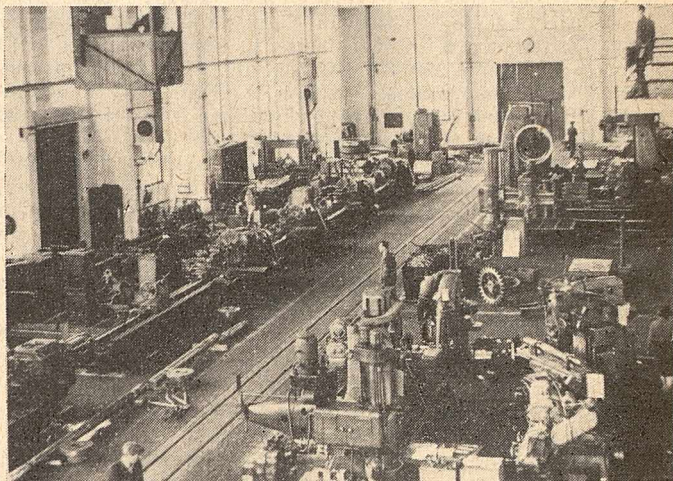


Rys. 8. Magazyn saletrzaku w budowie

dehydowych. Pomimo, że synteza powyższa nie pracuje pod ciśnieniem i przy nadmiarze amoniaku, gwarantującymi najwyższe wydajności, sprzężenie tej syntezy z oddziałem saletrzaku zabezpiecza dostateczną ekonomię produkcji. Prace badawcze, które prowadzi prof. dr E. Błasiak i inż. Pyzikowski przyczynią się niewątpliwie do dalszego poprawienia strony ekonomicznej syntezy.

Wytwórnia dwucyjanodwuamidu i melaminy

Cyjanamid wapnia będzie przerabiany do dwucyjanodwuamidu w sposób ciągły najpierw wobec CO₂ w hydrolizerze kolumnowym z obiegiem łągu, potem w podobnym polimeryzatorze. Dodatkowe operacje obejmą podgrzewanie łągu i krystalizację, sączenie na filtrach obrotowych, suszenie kryształu w suszarniach taśmowych i workowanie. Dwucyjanodwuamid będzie w dalszym ciągu polimeryzowany do melaminy w autoklawach pod podwyższonym ciśnieniem w temperaturze i wobec katalizatora zapewniającego procent przemiany dwucyjanodwuamidu powyżej 95% na surowy produkt o wysokiej czystości. Dla specjalnych celów, gdzie wymagana jest czystość melaminy powyżej 99%, produkt polimeryzacji będzie rekrystalizowany.



Rys. 9. Warsztat obrabiarkowy ZBA Kędzierzyn

W mniejszej skali dwucyjanodwuamid i melamina są już obecnie przerabiane do żywic o charakterze środków pomocniczych dla włókiennictwa i papiernictwa stosowanych coraz szerzej przez przemysł krajowy. Metody przetwórcze cyjanamidu wapnia stosowane przez Zakład są wynikiem intensywnych prac kilku instytutów badawczych i Zakładu, a w szczególności prof. Pilca, inż. St. Domanus, inż. J. Obłaja, inż. Z. Szczecińskiego i inż. K. Krzemickiego.

Synteza alkoholi i uwodornienia estrów kwasów tłuszczowych do wyższych alkoholi

Urządzenia syntezy alkoholi i uwodorniania zostaną zmontowane obok urządzeń syntezy amoniaku i będą korzystać nie tylko ze wspólnych generatorów okresowych, ale także z urządzeń, które wodór z gazu koksowniczego wydzielą dla syntezy amoniaku, a metan z tego gazu przetwarzać będą na acetylen i bezazotowy gaz do syntez organicznych. Wspólna gospodarka gazem do syntez organicznych i amoniaku jest przedmiotem prac badawczych prowadzonych w Zakładzie przez inż. Błaszczuka i współpracowników, których inicjatywa wyszła od inż. K. Laidlera. Stwarza ona korzystne warunki ekonomiczne do syntezy alkoholi i uwodorniania. Syntezy amoniaku, alkoholi i uwodorniania korzystać będą bowiem także ze wspólnych rezerw aparatury i maszyn oraz wspólnych urządzeń pomocniczych. W szczególności uwodornienie estrów kwasów tłuszczowych C₅—C₉ i C₁₀—C₂₀ będzie przeprowadzane przy pomocy oczyszczonego gazu do syntezy amoniaku.

Wytwórnia bezwodnika ftalowego

Wytwórnia ta odda do ruchu w bieżącym roku cztery konwertery naftalenu. Utlenianie naftalenu powietrzem przebiega na nieruchomym katalizatorze wanadowym, odbiór ciepła oksydacji odbywa się za pośrednictwem azeotropowego stopu soli. Surowy produkt utlenienia wydzielony w systemie skrzyżnych kondensacyjnych oczyszcza się za pomocą destylacji i zestala na płatkownicach bębnowych.

Budowę wytwórni poprzedziły prace badawcze w Zakładzie na skalę półtechniczną prowadzone przez inż. Fr. Poznńskiego, Z. Margulies, Z. Szczecińskiego. W toku są dalsze prace badawcze w Instytucie Chemii Ogólnej w Warszawie i w Zakładzie.

Wytwórnia ftalanów

Pierwszy zespół estryfikacyjny został uruchomiony w 1954 r., drugi będzie oddany do ruchu w 1956 r., trzeci w 1957 r. Zespoły te posiadają estryfikatory periodyczne, w których estryfikacja przebiega pod ciśnieniem kilku atmosfer przy stałym odprowadzaniu utworzonej wody, co zapewnia im wysoką wydajność czasowo-objętościową. Estryfikatory te zostały zaprojektowane przez inż. inż. B. Wolffa i A. Jakubowicza na podstawie prac badawczych przeprowadzonych w Instytucie Syntezy Chemicznej w Kędzierzynie, a których zadaniem było poprawienie projektu otrzymanego zza granicy.

Wytwórnia kwasów tłuszczowych

Odbudowa tej wytwórni została podjęta jeszcze w 1947 r. przez dr R. Dobrowolskiego. Wytwórnia ta mająca przetwarzać gacz parafinowy na syntetyczne kwasy tłuszczowe znajduje się obecnie w rozruchu. Gacz parafinowy z syntezy Fischera-Tropscha w Oświęcimiu i importowany z NRD (o granicach wrzenia 320°—450°C) jest utleniany tlenem powietrza pod ciśnieniem atmosferycznym w aluminiowych kolumnach barbotażowych do liczby zmydlenia równej 120—130 (około 30% przemiana węglowodorów).

Kwasy zmydla się w dalszym ciągu i węglowodory oddestylowuje z mieszaniny węglowodorów i mydeł przegrzanej w piecu rurowym pod ciśnieniem 25 atm. Oddzielone mydła poddaje się hydrolizie do kwasów, które rozdzielają się na poszczególne frakcje. Frakcje kwasowe do C₉ będą w zakładzie przerabiane na zmiękczacze, frakcja kwasów C₁₀—C₂₂ o charakterze zbliżonym do kwasów kokosowych będzie oddawana do przemysłu mydlarskiego. Budowę tutaj poprzedziły prace badawcze w skali półtechnicznej prowadzone od 1947 r. przez dr R. Dobrowolskiego i inż. J. Obłoję w Kędzierzynie.

Organizacja i doświadczenia budowy

Do końca 1955 r. zostaną oddane do montażu budynki o kubaturze 2,8 mln m³ i zostanie zmontowane 25.000 t aparatury chemicznej, armatury i rurociągów, 6.600 t aparatury i urządzeń kotłowych, 750 t zbiorników i konstrukcji nośnych aparatury, 8.000 t maszyn, mechanizmów i urządzeń transportowych.

W szczególności do połowy 1955 r. oddano do ruchu 3 mosty przeładunkowe, 25 suwnic, 6 wywrotnic wagonowych, 4 wyciągi skipowe, 6 zespołów mielenia i rozdrabniania, 5 zespołów suszenia, 9 generatorów gazowych, 16 kotłów parowych na ciśnienie do 10 atm, 4 kotły parowe na ciśnienie 80 atm., 30 zespołów katalitycznej przemiany niskociśnieniowej, 8 wysokociśnieniowej, 83 zespoły absorpcji niskociśnieniowej i średniociśnieniowej, 5 wysokociśnieniowej, 3 zespoły skraplania i rozfrakcjonowania gazów, 4 zespoły destylacji, 7 zbiorników gazowych, 80 wentylatorów i turbodmuchaw, 40 turbosprężarek i kompresorów średniociśnieniowych, 16 kompresorów na ciśnienie powyżej 100 atm, 600 pomp, 1.250 silników 10—4.500 kW.

Obok kilkuset wskaźników i rekorderów przepływu, ciśnienia, temperatur zmontowano ponad 50 wielopunktowych rekorderów temperatur i ponad 30 sztuk analizatorów automatycznych.

Ponad 80% tonażu zmontowanego do połowy 1955 r. stanowią dostawy krajowe, głównie M. P. Maszynowego i MPChem. Ponieważ budowa Kędzierzyna biegła równolegle z rozbudową w Polsce przemysłu hutniczego i maszynowego, nie dało się uniknąć okresowych trudności w dostawach materiałów hutniczych, a więc i urządzeń; trudności te zresztą były szybko opanowywane przez Min. Hutnictwa i M. P. Masz. Nie mniej ważne dostawy importowe głównie z ZSRR, CSR, Austrii i NRD wymagały ciągłej opieki ze strony Ministerstwa Handlu Zagranicznego.

Scharakteryzowany wyżej bardzo poważny zakres robót budowlanych i montażowych został wykonany przez przedsiębiorstwa Ministerstw Budownictwa Przemysłowego i Przemysłu Chemicznego (w nawiasach podano szczytowe stany zatrudnienia). W szczególności roboty budowlane wykonywało przede wszystkim Opolskie Przem. Zj. Bud. (1300) i zakładowe SOWI; konstrukcje nośne, aparaturę, urządzenia chemiczne i transportowe montowało Zj. Mont. Urząd. Przem. (400) i Przedsiębiorstwo Robót Montażowych Przem. Chem. Gliwice (85); urządzenia kotłowe montowała Energobudowa, Stalinogród (150) i Zj. Mon. Urządzeń Kotł., Sosnowiec (30); większość maszyn i urządzeń pomiarowych Zakładowe SOWI (1500), silniki i urządzenia elektryczne montowały przede wszystkim: Elektromontaż, Stalinogród (130)

i Zakładowe SOWI, urządzenia klimatyzacyjne Wrocławskie Zj. Instal. Przem. (140).

Niewątpliwie projektowanie, budowa, montaż i uruchomienie dotychczasowych oddziałów trwały stosunkowo długo bo 5 lat, podczas gdy budowa Mościc w okresie międzywojennym trwała tylko 2,5 lat, ale Kędzierzyn był w 90-procentach projektowany przez biura krajowe, a urządzenia wykonano w kraju (poza siłownią, ciężkimi maszynami i naczyniami ciśnieniowymi), podczas gdy co najmniej 2/3 urządzeń oddziałów w Mościcach było dostarczone całkowicie zza granicy.

Ze względu na specyficzny charakter odbudowy Kędzierzyna cały szereg zadań projektowych mógł być wykonany tylko na miejscu. W powyższych warunkach Zakłady Kędzierzyn musiały rozbudować pracując od 1948 r. własne małe biuro projektowe do wielobranżowego biura projektowo-konstrukcyjno-kosztorysowego, które w połowie 1955 r. liczyło już 200 pracowników. Zadania swoje mogło to biuro spełnić dzięki oddaniu sprawie budowy i wysokim kwalifikacjom fachowym inż. inż. W. Łukasiewicza, M. Kasprzyka, J. Kowalik-Kolberga, J. Goslara, K. Niemca, J. Chlapika, J. Głowackiego.

Dla zmniejszenia opóźnień w dostawach urządzeń musiały Zakłady przejąć pod swój zarząd przedsiębiorstwo budowy aparatury chemicznej, dzięki czemu miały zabezpieczone miesięczne wykonawstwo 200—300 t nie typowej aparatury, armatury, rurowania itp. Przystawienie na powyższy asortyment przedsiębiorstwa specjalizowanego w produkcji zbiorników połączone było z szeregiem trudności natury organizacyjnej i kadrowej. Po zorganizowaniu w 1954 r. zaplecza remontowego produkcji warsztaty inwestycyjne i remontowe ZPA liczą obecnie ponad 2.500 pracowników.

Prace projektowe musiały być często wyprzedzane przez prace badawcze. Doświadczenie uczyło, że te zadania badawcze mogły być wykonane najszybciej i w warunkach najbardziej zbliżonych do późniejszych warunków przemysłowych w samym Zakładzie, stąd rozbudowa wydziału instalacji półtechnicznych, który do końca 1954 r. uruchomił kilka instalacji półtechnicznych, a mianowicie: półtechnika kwasów tłuszczowych, dwucyjanodwuamidu, melaminy, mocznika, amionoplastów.

Jeżeli do powyższych nietypowych w warunkach polskich rozwiązań organizacyjnych, jak własne duże biuro projektowe, własny duży wydział badawczy, własne przedsiębiorstwo budowy aparatury, dodać jeszcze to, że dyrekcja budowy do 1953 r. wykonywała zadania generalnego wykonawcy posiadając własną dużą organizację budowlano-montażową i że od 1954 r. ZPA Kędzierzyn budowane są jako pierwszy duży zakład chemiczny w Polsce przez Min. Bud. Przem. w systemie generalnego wykonawstwa, to jest to miarą wysiłków w szukaniu szybkich i często pionierskich dróg do spełnienia poważnego zadania zorganizowania bardzo szerokiej jak na warunki polskie produkcji chemicznej w ramach nowoczesnej chemicznej gospodarki kompleksowej.

Jeżeli Zakłady Przemysłu Azotowego w Kędzierzynie postrzągnęły zadanie na nie nałożone wykonać bez większych opóźnień, to zawdzięczają to bezpośredniej opiece Rządu Rzeczypospolitej, a w szczególności opiece w trudnym okresie początkowym Zastępcy Przewodniczącego PKPG Min. inż. A. Wąga, a później Wicepremierów P. Jaroszewicza i St. Łapota, której wyrazem było podniesienie budowy w 1954 r. jako jedynej obok Nowej Huty do rzędu budowy ogólnonarodowej.

Opieka ta oraz zrozumienie ważności zadań przez całą załogę, przywiązana do Zakładów po wieloletniej w nich pracy (gdyż zmiany personalne były bardzo nieznaczne), przyczyniły się do utworzenia kolektywu o poważnym zasobie doświadczenia technicznego.

Doświadczenie to cechuje nie tylko kierownictwo „sztabowe” w osobach inżynierów: R. Dobrowolskiego, Zb. Rokossowskiego, A. Webera, R. Gunthera, W. Łukasiewicza, W. Marka, J. Głowackiego, B. Wolffa, Zb. Szczudłowskiego, St. Babki, P. Psiorza, T. Cubera, ale kierownictwo „terenowe”: J. Płonka, St. Opieła, Fr. Lipny, J. Swach, R. Kwaśniak, J. Dłuciak i wysokokwalifikowany personel wykonawczy, rekrutujący się przeważnie z ziemi opolskiej.

Na równie wysoką ocenę zasługuje również personel kierowniczy: inż. inż. Fr. Pambuch, St. Wojnarowski, A. Kania, O. Ulfig, A. Rostalski, H. Gwioździk, A. Stymulak, J. Gotas i wykonawcy przedsiębiorstw Min. Bud. Przem., których cechuje niemienniejsze zrozumienie ważności Kędzierzyna dla gospodarki narodowej.

Zakłady Chemiczne Oświęcim

J. Hosowicz

66,091

I

Budowa oświęcimskich Zakładów Chemicznych rozpoczęta została jeszcze w roku 1941 przez były koncern IG Farbenindustrie, a celem ich było wytwarzanie produktów i półproduktów chemicznych niezbędnych do prowadzenia wojny.

Okręg oświęcimski nadawał się znakomicie dla budowy tych dużych zakładów, ponieważ sąsiaduje ze Śląskiem i leży w rejonie śląsko-krakowskiej niecki węglowej, posiada dogodnie położenie w sieci dróg kolejowych, posiada duże zasoby wodne w rzece Wiśle i Sole, a założony w pobliżu obóz koncentracyjny spełniał jeszcze ostatni warunek niezbędny, a mianowicie dawał liczną i taną siłę roboczą, która w ilości 20.000 — 40.000 zatrudniona była przy budowie tych ogromnych Zakładów.

Program chemiczny oświęcimskich zakładów IG Farben przechodził różne koleje i był kilkakrotnie zmieniany; w każdym razie miały to być zakłady pracujące przede wszystkim dla przemysłu wojennego, o czym świadczą wybudowane, względnie zamierzone tu w programie budowy fabryki: metanolu i wysokooktanowych paliw motorowych, buni i perbunanu, visolu, cyjanowodoru, fosgenu oraz centralitu, akardytu i mollitu.

Synteza metanolu miała szczególne znaczenie dla prowadzenia wojny, albowiem stwarzała podstawę do wytwarzania nie tylko syntetycznych wysokooktanowych paliw lotniczych, ale także nowoczesnych materiałów wybuchowych.

W czasie drugiej wojny światowej wprowadzono po raz pierwszy na wielką skalę nowe materiały wybuchowe typu kruszącego, a mianowicie: pentryt (tetranitropentaerytryt) i heksogen (cyklotrójmetylenotrójnitroamina). Do produkcji obu tych materiałów potrzebna jest formalina, a tę otrzymuje się z metanolu.

Pod koniec wojny znaczenie metanolu jeszcze bardziej wzrosło, ponieważ zaczęto go stosować jako materiał pędny do pocisków rakietowych V 2.

W układzie technologicznym były to typowe zakłady wielkiej syntezy organicznej, gdzie przeprowadzano procesy syntezy z tlenku węgla i wodoru, syntezy z acetyleny oraz różne syntezy zaszyfrowane pod nazwą „Montan”.

W styczniu 1945 stan realizacji przedstawiał się następująco: W ruchu była siłownia o 200 MW mocy zainstalowanej. Na wylewni wybudowano 6 pieców Lurgi (600.000 t węgla) i rozpoczęto budowę 4 pieców Didier (200.000 t węgla). Uruchomiono 30.000 t metanolu na koksie, i znacznie zaawansowano dalszych 30.000 t. Wybudowano fundamenty pod fabrykę izooktanu (36.000 t) i pod drugą syntezę metanolu (65.000 t). Syntezy amoniaku (55.000 t) nie rozpoczęto.

Wybudowano 3 piece karbidowe o zdolności 3×50.000 t i wybudowano fabrykę buni o zdolności 30.000 t. Obie fabryki znajdowały się w rozruchu. Budowy perbunanu, cyjanowodoru i akrylonitrylu nie rozpoczęto. Nie rozpoczęto również budowy wosłu.

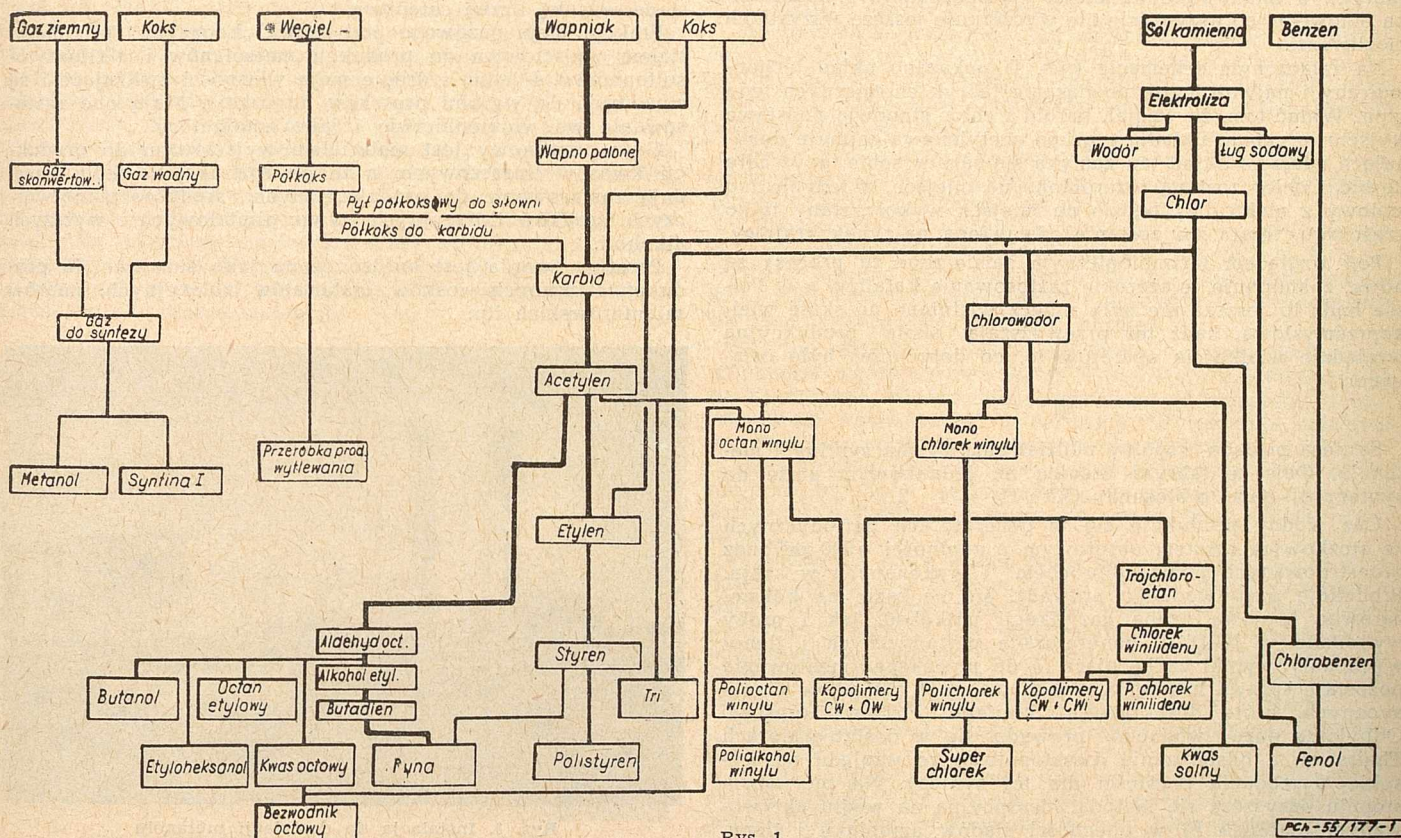
Na ukończeniu była elektroliza soli na 20 000 t chloru; znacznie zaawansowana była budowa oddziałów do przerobu 6000 t etylenu na chlorohydrynę, tlenek etylenu i glikol. Budowę fabryk fosgenu i stabilizatorów rozpoczęto tylko częściowo.

II

Organy Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej, które w roku 1945 objęły ten teren w posiadanie, zastały zakład IG w stanie kompletnie zdemontowanym, bez dokumentacji technicznej i bez załogi. Wartość budynków i uzbrojenia pozostałego w terenie oszacowano wówczas na 170 milionów złotych przedwojennych.

Odbudowa Zakładów wydawała się początkowo zadaniem niewykonalnym, przerastającym ówczesne możliwości i umiejętności. Przeprowadzane tu procesy technologiczne były w kraju praktycznie nieznane, skala produkcyjna duża, a jednostki aparaturowe nowoczesne i wielkie. Dokumentację techniczną wykonywały najrozmaitsze wyspecjalizowane niemieckie organizacje projektowe na podstawie wieloletnich doświadczeń przemysłowych, a często wkomponowywano całe oddziały produkcyjne wg dokumentacji ze Schkopau, Leuna, Ludwigshafen i innych zakładów IIG Farben.

Schemat niemiecki, według koncepcji IIG, nie mógł być podjęty do realizacji, ponieważ nie odpowiadał ani możliwościom ani programowi produkcyjnemu, który trzeba było



Rys. 1.

PC#-55/177-1

realizować w Polsce wtedy, kiedy przystępowano do budowy podstaw dla rozwoju przemysłu chemicznego. Początkowo zamierzano wybudować tu fabrykę benzyny syntetycznej wg metody Fischera-Tropscha, której urządzenie otrzymano z tytułu odszkodowań wojennych; potem po przestudiowaniu potrzeb gospodarczych kraju, zakłady oświęcimskie włącznie zostały do planu 6-letniego z ustalonym programem budowy.

Przy układaniu schematu technologicznego dla odbudowywanych Zakładów kierowano się przede wszystkim możliwością maksymalnego wykorzystania obiektów, pozostawionych przez IG. Obiekty te były wprawdzie zdemontowane, ale wartość budynków i pozostałego uzbrojenia była poważna i dlatego należało się liczyć z ich wyzyskaniem. Stąd dzisiejszy układ technologiczny Zakładów jest w zasadzie nawiązany do schematu IG.

Ze schematu niemieckiego przyjęto do obecnie realizowanego układu wytwórnice półkoks, karbidu, chloru, fabrykę buni i oddział do produkcji gazu wodnego. Te działy produkcyjne stanowiły poprzednio kościec układu technologicznego, a ponieważ do roku 1945 zostały najbardziej zaawansowane zachowano je w budowie jako trzon podstawowy i dla obecnego układu.

Reszta fabryk z niemieckiego układu nie weszła do schematu polskiego, bądź dlatego, że nie rozpoczęto ich budowy, bądź że nie miały one uzasadnienia gospodarczego.

W oparciu o wyżej wspomniany trzon podstawowy dokończono układ fabryk powiązanych ze sobą technologicznie tak, że półprodukty względnie produkty końcowe jednych fabryk są materiałami wyjściowymi do produkcji innych fabryk.

W rezultacie, na program zakładów oświęcimskich złożyły się następujące zadania: odbudowa fabryk półkoks, karbidu, buni, elektrolizy soli oraz budowa nowych fabryk, a mianowicie: syntyny, metanolu, kwasu octowego, octanu etylu, tróchloroetyleny, chlorobenzenu, fenolu syntetycznego, mersolanów, polistyrenu i całej grupy żywic winylowych, tj. polichloru winylu, polioctanu winylu, poliakoholu winylu, superpolichloru winylu, polichloru winylidenu i odpowiednich kopolimerów.

Ogromny wysiłek inwestycyjny, jaki trzeba było podjąć celem zrealizowania takiego kombinatu chemicznego, musiał być rozłożony aż do roku 1960, a żywotne i rosnące potrzeby naszego kraju, zmuszają ciągle nie tylko do powiększania skali produkcyjnej, ale i do rozszerzania i korektury pierwotnej koncepcji. W rezultacie do kombinatu wejdą jeszcze trzy fabryki, a mianowicie butanolu, etyloheksanolu i bezwodnika octowego, co oczywiście nie wyczerpuje jeszcze wszystkich możliwości.

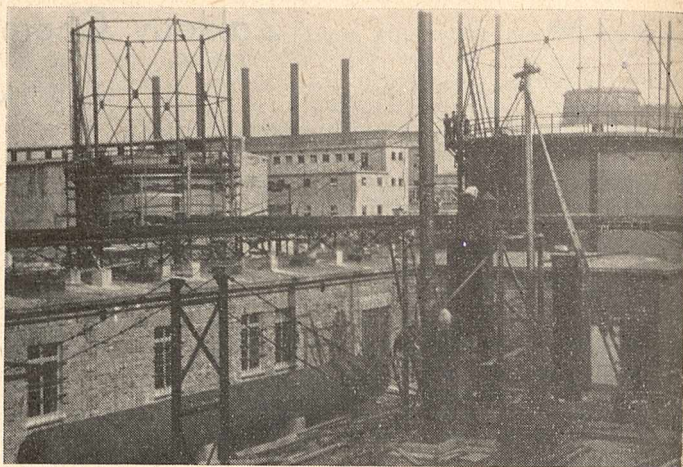
Na załączonym schemacie (rys. 1) pokazano układ technologiczny i najważniejsze powiązanie fabryk chemicznych tego typu. Widać tam, że węgiel, karbid i chlor stanowią podstawę wyjściową całego układu, a grupa acetylenowa zajmuje dominujące miejsce. Układ ten zamyka się sam w sobie, gdyż cały karbid i chlor zostaną przerobione na miejscu, a jedynie ług sodowy z elektrolizy będzie na miejscu wykorzystany tylko częściowo, reszta zaś zostanie odstawiona na rynek krajowy.

Pod względem technologicznym zamierzone tu procesy są nowe, znamionuje je szerokie zastosowanie katalizy, a w Polsce bądź to jeszcze nie były urzeczywistniane na skalę wielkoprzemysłową, bądź też przewyższają skalą produkcyjną względnie wielkością aparatów to, co dotychczas było osiąganym.

III

Synteza posiada wspólny oddział gazowy dla syntyny i metanolu. Obie te fabryki pracują na jednakowym gazie do syntezy, tj. gazie o stosunku $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$.

Gaz wodny produkuje się w generatorach periodycznych ze stożkowym rusztem obrotowym o zdolności $4000 \text{ m}^3/\text{godz}$ skonstruowanych przez „Biprochem” i wykonanych w kraju. Produkcję gazu wodnego prowadzi się na razie na koksie; zarówno krajowa próba gazyfikacji półkoks, jak i próby wykonane w NRD w generatorach periodycznych i tlenowych dały wyniki zachęcające, a do przeeksperymentowania pozostaje sprawa usunięcia z gazu wodnego związków nienasyconych, które dezaktywują kontakt Fischera-Tropscha. Odpylanie gazu wodnego prowadzi się w desintegratorach Theissena, a odsiarczanie dwustopniowo ze względu na wysokie wymagania czystości dla tej syntezy. Na pierwszym stopniu oczyszcza się metodą adsorpcyjną na węglu aktywowanym (gatunek F) w obecności śladów amoniaku i tlenu,



Rys. 2. Fabryka katalizatorów w budowie, w głębi siłownia

gdzie usunięty zostaje H_2S ; na drugim stopniu prowadzi się usuwanie organicznych związków siarkowych na masie Lautau aktywowanej sodą. Węgiel poddaje się regeneracji siarczkami amonowymi i otrzymuje się siarkę, która w formie bloków wysyłana jest na potrzeby rynku krajowego.

Konwersję gazu ziemnego z parą wodną, przeprowadza się na katalizatorze niklowym w temperaturze ok. 750°C . Proces prowadzony jest w rurach ognioodpornych wypełnionych katalizatorem i umieszczonych w piecu ogrzewanym gazem.

Wytwórnia Syntyny została uruchomiona w roku 1950.

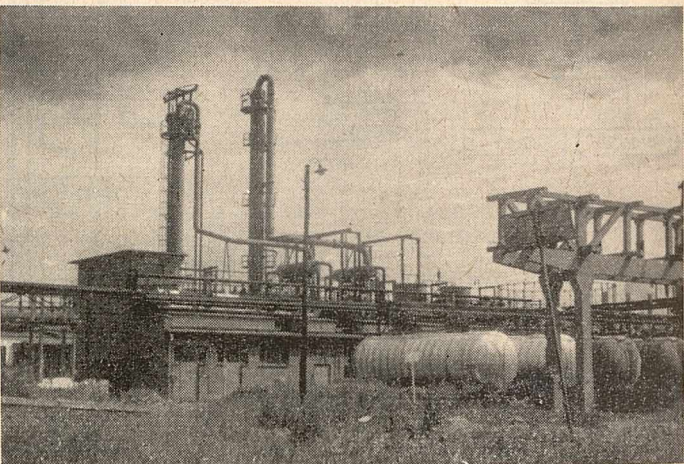
Proces prowadzi się metodą fischerowską na katalizatorze kobaltowo-torowo-magnezowym w temperaturze $180\text{--}190^\circ\text{C}$ w reaktorach skrzyniowych. W wyniku otrzymuje się mieszaninę węglowodorów prostolancuchowych gazowych, ciekłych i stałych. Kondensację prowadzi się w skrubach zraszanych wodą, a resztę węglowodorów adsorbują się na węglu aktywowanym. Na uwagę zasługuje tu zdalne sterowanie instalacji adsorpcyjnej i adsorbery o ładunku po 8 t węgla.

Jako produkty końcowe otrzymuje się gazol, benzynę, olej gazowy, gacz parafinowy i parafinę twardą. Gazol zawiera około 40% nienasyconych węglowodorów $\text{C}_3 + \text{C}_4$, i może być wykorzystany jako źródło dla produkcji olefin. Olej gazowy ma bardzo dobre własności jako paliwo dieslowe i posiada wysoką liczbę cetanową.

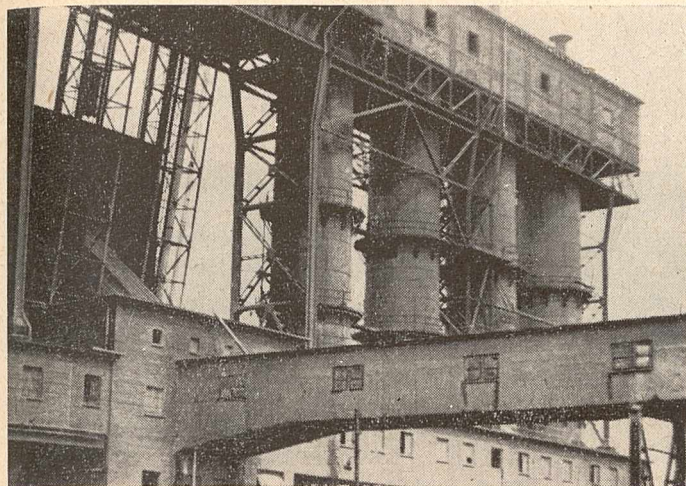
Frakcja oleju gazowego pod nazwą „kogazyna” jest materiałem wyjściowym do produkcji mersolanów i alkiloarylosulfonianów. I jedno i drugie mają własności zwilżające i są stosowane do wyrobu proszków do prania. Mają one zastosowanie we włókiennictwie i jako emulgatory.

Gacz parafinowy jest materiałem wyjściowym do produkcji kwasów tłuszczowych, a te po rozfrakcjonowaniu znajdują zastosowanie do produkcji mydeł, środków pianotwórczych, środków flotacyjnych, żywic gliptalowych i wyższych alkoholi.

Parafina twarda jest bardzo cenna jako surowiec do produkcji sztucznych wosków, materiałów izolacyjnych, smarów sztatferowskich itp.



Rys. 3. Instalacja do destylacji metanolu



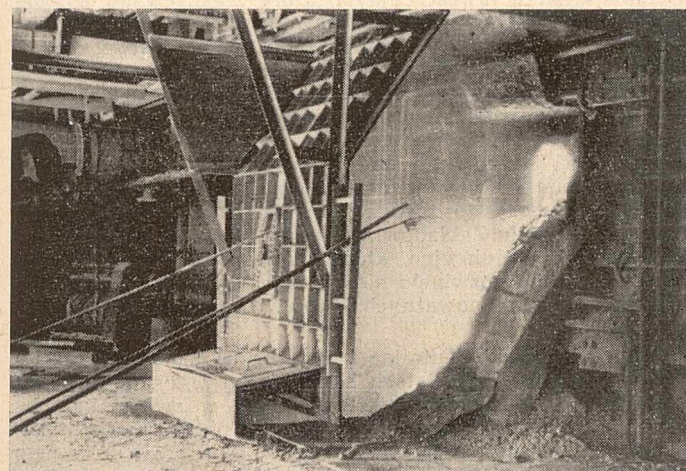
Rys. 4. Wapienniki

Obecnie wytwórnia pracuje nad wycięciem odpowiedniej frakcji benzyny dla celów farmaceutycznych i nad otrzymaniem różnych gatunków cerezyny.

W technologii są jeszcze niepokonane trudności otrzymania dobrego katalizatora.

Wytwórnia metanolu została uruchomiona w roku 1952 i pracuje metodą odmienną niż IG. Synteza odbywa się w reaktorach rurowych na kontakcie mieszanym złożonym z tlenków miedzi, cynku i glinu w temperaturze 250°C i pod ciśnieniem 250 atm. Projekt instalacji wykonał „Biprochem” i własne Biuro Projektowo-Konstrukcyjne. Jako produkt otrzymuje się prawie czysty metanol z zawartością około 5% wody. Wodę oddziela się przez rektyfikację. Metanol znajduje w Polsce zastosowanie przede wszystkim do wyrobu formaliny, a przez formalinę wiąże z sobą przemysł mas plastycznych, garbników syntetycznych, lakierów i rozpuszczalników. W przyszłości przewiduje się znaczne rozszerzenie produkcji metanolu, a to w związku z produkcją butadienu.

Na wylewni węgla kamiennego uruchomiono w roku 1952 dwa piece, a w odbudowie znajdują się dalsze cztery piece, które uruchomione zostaną w roku 1958. Przy wylewaniu odbiera się półkoks, pak, olej surowy, gaz wylewny i benzynę z gazu. Olej surowy i benzynę miesza się ze sobą, poddaje rozdestylowaniu na instalacji rurowo-wieżowej i otrzymuje benzynę lekką do 150°C, benzynę ciężką do 150–205° i pozostałość. Niekiedy odciąga się część frakcji 205–250° dla uzupełnienia oleju płuczkowego. Obie benzyny poddaje się odfenolowaniu metodą ługową, a fenolany przerabia się na fenole w przemyśle koksochemicznym. Pozostałość zawiera około 40% składników kwaśnych i znajduje zastosowanie dla polepszenia własności olejów impregnacyjnych. Oprócz tych produktów odzyskuje się fenol z wody wylewnej za pomocą ekstrakcji octanem butylu (fenosolwan). W chwili obecnej w wytwórni prowadzi się badania nad ekstrakcją fenolu z benzyny za pomocą metanolu.



Rys. 5. Karbidownia. Pierwszy wyciek karbidu.

Należy podkreślić, że wylewnictwo węgla kamiennego przeżywało w ostatnich latach różne nastroje, przy czym nie zawsze widziano, że ma ono w Polsce duże pole do rozwoju i że stanowi prostą drogę dla chemicznej przeróbki krajowych węgla typu niekoksującego. Węgli młodszych typu 31 i 32 jest w Polsce pod dostatkiem i znakomicie nadają się do uszlachetnienia drogą wylewniczą, przez co można uzyskać ok. 65% półkoks i zastąpić nim koks w wielu odbiorców, a oprócz tego uzyskuje się 8–9% ciekłych produktów wylewania, nie licząc gazu opałowego. Przeróbka i ekonomiczne wykorzystanie składników smoły wylewnej z węgla kamiennego jest zagadnieniem nowym i jeszcze nie rozpoznanym wszechstronnie nie tylko w Polsce, ale i w krajach wyżej uprzemysłowionych. Ma ono dla nas bardzo ważne znaczenie właśnie ze względu na możliwość wyzyskania wielkich zasobów węgla niekoksujących.

Konieczność szybkiego doboru i opanowania najodpowiedniejszej metody dla przeróbki smoły wystąpiła z całą wyrazistością, jednakże zastała przemysł oraz krajowe instytuty badawcze w stanie nieprzygotowanym do szybkiego rozwiązania zadania.

Przy braku odpowiednich metod przeróbki smoły i przy dzisiejszych cenach węgla wylewniczego mały i niedoświadczony jeszcze przemysł wylewniczy nie wytrzymuje konkurencji z koksownictwem.

Dział syntez acetylenowych ma swoją podstawę w fabryce karbidu. Acetylen przerabia się w trzech kierunkach: ok. 75% idzie do przerobu na aldehyd octowy, ok. 17% przerabiać się będzie z chlorowodorem i kwasem octowym na żywicę winylową, a ok. 8% na etylen. Acetylen produkuje się w generatorach suchych, jednostkach nowoczesnych i dużych, po 2000 m³/godz. Oczyszczanie acetylenu prowadzi się w skrubierach zraszanych roztworem podchlorynu sodowego, acetylen zaś dla produkcji etylenu będzie oczyszczany odrębnie w skrubierach z wodą chlorową, a następnie w adsorberach z węglem aktywnym. Produkcja etylenu będzie się odbywać metodą hydrowania w obecności kontaktu palladowego.

Produkcję aldehydu octowego prowadzi się z acetyleny i pary wodnej w obecności cieczy kontaktowej złożonej z rtęci, siarczanu żelazowego i kwasu siarkowego. Około 80% aldehydu będzie się przerabiać na butadien, 20% na kwas octowy, octan etylowy, bezwodnik octowy, butanol i etyloheksanol.

Produkcja butadienu odbywać się będzie nie poprzez aldehyd, aldol, butadien, lecz metodą Lebediewa poprzez aldehyd, alkohol etylowy, butadien.

W przyszłości przewiduje się zmianę w produkcji butadienu i przejście na metodę syntezy Reppego. Zastosowanie tej metody pozwoli na zwolnienie znacznej ilości aldehydu octowego dla rozszerzenia produkcji butanolu, etyloheksanolu i bezwodnika octowego.

Styren będzie otrzymywany przez alkilację benzenu i odświeżenie wodoru. Ok. 65% styrenu pójdzie do produkcji buni, a reszta do przerobu na polistyren.

Polimeryzacja butadienu ze styrenem prowadzona będzie w temperaturze 5°C. Produktem jest kauczuk SKS-30 A, o zawartości styrenu 25% odpowiadający w przybliżeniu gatunkowi GRS. Część produktu pójdzie na rynek w formie mleczka kauczukowego do produkcji kordów.

Kauczuk SKS-30 A nadaje się dobrze do produkcji opon, artykułów technicznych i kabli. Posiada dużą wytrzymałość na rozciąganie, bardzo dobrą odporność na zgnięcie i bardzo dobrą wytrzymałość na zginanie. Wytrzymuje działanie światła słonecznego i nie starzeje się szybko.

Jako produkt uboczny przy kauczuku syntetycznym otrzymuje się butanol i węglowodory nienasycone, które po poddaniu ich polimeryzacji pójdą na rynek jako paliwo motorowe.

Przy fabryce buni wybudowana zostanie instalacja do produkcji nekalu (sól sodowa kwasu izobutylo-naftalenosulfonowego) i diproksydu (dwusiarczek ksantogenu dwuizopropylowego). Pierwszy jest emulgatorem, a drugi moderatorem polimeryzacji. Oddziały acetyleny i aldehydu octowego zostały uruchomione w roku 1954, a uruchomienie fabryki kauczuku syntetycznego przewiduje się w planie 5-letnim.

Projekt opracowało Radzieckie Biuro Projektowe „GIPRO-KAUCZUK”.

Produkcja kwasu octowego odbywa się przez utlenienie aldehydu octowego za pomocą tlenu w obecności octanu manganu. Wytwórnię uruchomiono w roku 1954. Projekt opracowało Radzieckie Biuro Projektowe GSPI. Kwas octowy bę-

dzie użyty na miejscu do produkcji żywic winylowych, a także bezwodnika kwasu octowego, reszta zaś pójdzie na pokrycie zapotrzebowania przemysłu barwników, farmaceutyków, rozpuszczalników, do wyrobu estrów, soli itp. Octan etylu będzie produkowany nie przez estyfikację, lecz wg Tiszczenki, tj. metodą przegrupowania międzycząsteczkowego w obecności etylanu glinowego. Projekt opracowało własne Biuro Projektowo-Konstrukcyjne. Produkt zaspokoi potrzeby przemysłu lakierniczego, filmowego, sztucznego jedwabiu, sztucznej skóry, farmaceutycznego oraz esencji octowych.

Bezwodnik octowy będzie fabrykowany metodą ketenową. Produkt pójdzie na potrzeby przemysłu mas plastycznych, farmaceutyków i barwników.

Butanol będzie produkowany z aldehydu octowego poprzez aldol, aldehyd krotonowy. Produkt pójdzie na potrzeby przemysłu lakierniczego, a resztę przerobi przemysł chemiczny na octan butylu i ftalan butylu.

Etyloheksanol będzie produkowany z aldehydu krotonowego poprzez aldehyd masłowy, ponowną aldolizację, krotynizację i redukcję do 2-etyloheksanolu. Produkt zostanie przerobiony przez przemysł chemiczny na ftalan etyloheksylu, który jest znakomitym zmiękcaczem dla żywic winylowych.

Wytwórnia trójchloroetyleny została uruchomiona w roku 1949. Projekt opracowało własne Biuro Projektowo-Konstrukcyjne, przy czym zaprojektowano katalityczne odszczepienie chlorowodoru z czterochloroetanu, aby przejść do trójchloroetyleny. Po uporczywej walce z korozją i trudnościami konstrukcyjnymi reaktora zmieniono sposób rozkładu na konwersję z mlekiem wapiennym.

Tri — ze względu na swoje niepalne własności — ma duże zastosowanie jako rozpuszczalnik, a poza tym jest obecnie dobrym artykułem eksportowym.

Karbid produkuje się w dużych jednostkach piecowych z elektrodami ciągłymi, systemu Soederberga, o szczytowym poborze mocy do 25 MW. Przewiduje się ustawienie 6 jednostek oraz zwiększenie mocy jednostki. Wytwórnia będzie wyposażona we własną fabrykę masy elektrodowej. Jeden piec został uruchomiony w roku 1954, drugi wejdzie do produkcji pod koniec 1955 r., a w ciągu następnych lat zostaną uruchomione dalsze piece. W przyszłości karbid całkowicie zostanie użyty do produkcji acetyleny, a na razie nadwyżki idą z Oświęcimia do Chorzowa — do produkcji azotniaku.

Oddzielną zwartą grupę stanowi przeróbka acetyleny z chlorowodem, a także z kwasem octowym na monochlorek i monoocetan winylu i dalej na różne żywice winylowe.

Chlorowódor będzie otrzymywany przez bezpośrednie spalanie wodoru w chlorze.

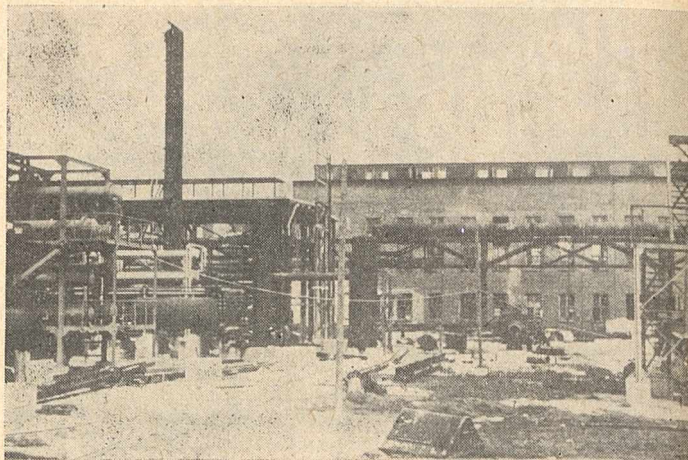
Monochlorek winylu ma tu najważniejsze znaczenie i daje możliwości produkowania prawie wszystkich żywic winylowych. Najpierw rozpoczeta zostanie produkcja polichloru winylu i superpolichloru (chlorowany polichlorek), a produkcja innych rodzajów żywic winylowych zostanie uruchomiona dopiero po roku 1960. W programie perspektywicznym przewiduje się wytwarzanie kopolimerów chloru z octanem o różnej zawartości monomerów oraz chloru winylu z chlorem winilidenu i nitylem akrylowym. Zamierzona jest również produkcja polioctanu i polialkoholu winylu.

Te żywice stopniowo zaspokajają będą coraz bardziej rosnące zapotrzebowanie krajowe. Są możliwości osiągnięcia po roku 1960 ok. 30.000 t żywic winylowych, co dałoby krajowi ok. 45.000 t żywic w formie wyrobów plastyfikowanych, lakierów, klejów itp. Możliwe jest jeszcze dalsze rozszerzenie pochodnych winylowych o produkcję polieterów i poliacetali winylowych.

W roku 1949 uruchomiono w Oświęcimiu półtechniczną instalację do produkcji polichloru winylu. Po zebraniu odpowiednich doświadczeń zaprojektowano instalację wielkoprzemysłową, która zostanie uruchomiona pod koniec roku 1956. Pozwoli ona na zaoszczędzenie innych deficytowych tworzyw i wprowadzenie polimeru własnej produkcji do różnych gałęzi przemysłu, jak np. maszynowego do wyrobu aparatury chemicznej, elektrotechnicznego do wyrobu kabli, do przemysłu galanterijnego, tekstylnego, lakierniczego itp.

Chlorowany polichlorek winylu (superpolichlorek) daje się przerabiać na folie, włókna i lakiery o znakomitych własnościach kwasoodpornych.

Do żywic winylowych należałoby zaliczyć również polistyren, chociaż technologicznie wywodzi się on z układu buni.



Rys. 6. Destylacja gazolu w budowie

Projekt techniczny opracowała organizacja KIB z NRD, a rysunki montażowe wykonuje własne Biuro. Instalacja współpracuje z buną i zostanie uruchomiona pod koniec pięciolatki.

Pozostaje do mówienia jeszcze pozostała grupa różnych syntez organicznych, dla których oparcie stanowi chlor.

Elektroliza soli kuchennej jest prowadzona metodą rtęciową. Wódor zostanie użyty do produkcji etylenu oraz chlorowodoru dla wytwarzania chlorku winylu i kwasu solnego. Chlor zostanie prawie w całości wykorzystany do produkcji żywic winylowych, chlorobenzenu, fenolu, trójchloroetyleny i mersolanów.

Ług sodowy otrzymuje się w formie 45% roztworu i w takiej formie będzie ekspediowany w cysternach na rynek. Wielką jego zaletą jest czystość. Produkt ten zaspokoi potrzeby przemysłu tekstylnego, włókien sztucznych, barwników, papierniczego, mydlarskiego itp. Część ługu zostanie użyta na potrzeby własne dla produkcji fenolu, rafinacji benzenu, produkcji nekalu, oczyszczania acetyleny, wodoru itp.

Produkcja chlorobenzenu została uruchomiona w roku 1949 metodą periodyczną, opartą na własnej dokumentacji. Chlorobenzen przetwarzają przemysł chemiczny głównie na DDT, a nieznaczne ilości idą do wyrobu dalszych półproduktów, względnie barwników.

Fabrykę fenolu syntetycznego uruchomiono w roku 1953. Produkcja odbywa się przez chlorowanie benzenu w procesie ciągłym prowadzonym w kolumnie. Po przereaktyfikowaniu chlorobenzen poddaje się rozkładowi za pomocą ługu sodowego, a proces przeprowadza się w temperaturze 390°C oraz pod ciśnieniem 300 atm, w autoklawach wykładanych niklem. Fenol posiada duży stopień czystości i znajduje zastosowanie do produkcji kaprolaktamu oraz żywic fenolowo-formaldehadowych.

Fabryka w Oświęcimiu jest zakładem, który nigdy nie mógłby powstać w warunkach Polski kapitalistycznej. Budowa jej możliwa jest dopiero dziś, gdy cały naród bierze udział w tym wielkim wysiłku inwestycyjnym, który zrealizowany pozwoli wielu gałęziom przemysłu krajowego rozwinąć produkcję zaspokajającą potrzeby najszerzych mas społeczeństwa. Należy specjalnie podkreślić, że szybka budowa Zakładów jest możliwa tylko dzięki pomocy Związku Radzieckiego, jego dokumentacji technicznej, dostawom i specjalistom, którzy pomagają opanowaniu skomplikowanych zagadnień produkcyjnych Wielkiej Chemii i szkoleniu kadr zdolnych do samodzielnego rozwiązywania problemów stawianych przez życie. Trzeba by wspomnieć jeszcze o dwóch organizacjach, które odegrały dużą rolę w życiu Zakładów. Jedną z nich — to własne Biuro Projektowo-Konstrukcyjne, które z małego początkowo biura konstrukcyjnego rozwinęło się obecnie w organizację zdolną do rozwiązywania poważnych kompleksowych zadań projektowych.

Druga — to byłoby Centralne Laboratorium Badawcze, w którym w początkowych latach skupiali się wszyscy chemicy, a wielu z nich stawiało pierwsze kroki w swojej karierze przemysłowej. Tu najpierw w szkole, a potem w skali półtechnicznej, młodzi chemicy próbowali swoich sił, a w parę lat później z grupy tej powstał oddział Instytutu Syntezy Chemicznej.

Woda amoniakalna jako nawóz azotowy

M. Górski i T. Stobiecki

Instytut Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa i Instytut Syntezy Chemicznej

631.841.8

W artykule niniejszym podano w syntetycznym skrócie opis akcji stosowania wody amoniakalnej 25-procentowej jako sztucznego nawozu azotowego w latach 1952—1954. Zestawiono zwięźle informacje na temat organizacji akcji, liczby sprawozdawcze dotyczące zużycia, opis techniki transportu, magazynowania i wylewu, efektywności rolniczej i kalkulacyjności nowej metody nawożenia. Podano również wnioski, jakie nasuwają się w wyniku dotychczasowych osiągnięć.

Organizacja

Inicjatywę wypróbowania i ewentualnego wprowadzenia do praktyki rolniczej w kraju nawożenia sztucznego w postaci płynnej podjęliśmy jeszcze w 1947 r. Przeszło trzy lata trwały badania chemiczno-rolnicze zakrojone na dość szeroką skalę w kilku ośrodkach badawczych, których wyniki zostały opublikowane. Stanowiły one podstawę doświadczenia dla dalszej akcji, która rozwinęła się w sposób oryginalny. Praktycznie bowiem w Europie nawozy w postaci wody amoniakalnej nie były stosowane na szerszą skalę. Zakres przeprowadzonych doświadczeń był również niewystarczający.

W Stanach Zjednoczonych stosowano amoniak skroplony oraz roztwory soli w amoniaku.

Wodę amoniakalną w szerszym zakresie wprowadzono w Stanach Zjednoczonych dopiero w ostatnich dwu latach budując m. in. jedną fabrykę nastawioną wyłącznie na dostawę azotu nawozowego w postaci wody amoniakalnej i amoniaku skroplonego.

W lutym 1951 r. zorganizowana została z inicjatywy Zakładu Chemii Rolnej SGGW oraz głównego dystrybutora nawozów — Biura Zbytu Nawozów Sztucznych konferencja, na której przedstawiono zbiorowe wyniki krajowych badań chemiczno-rolniczych oraz projekt wprowadzenia wody amoniakalnej jako nawozu do praktyki rolniczej. W następstwie tej konferencji została powołana Zarządzeniem Przewodniczącego PKPG z dnia 6 października 1951 r. Komisja do spraw stosowania sztucznych nawozów azotowych w postaci płynnej. Komisja ta objęła kierownictwo całej akcji próbnego wylewu wody amoniakalnej i pracuje do dziś. Wylew wody amoniakalnej na skalę gospodarczą rozpoczął się w 1952 r.

Rozwój konsumpcji

Dostawy wody amoniakalnej realizowały Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego w Tarnowie po szybkim przeprowadzeniu stosowanych adaptacji i zaopatrzenia się w park beczek. W tablicy 1 zestawiono dane cyfrowe ilustrujące przebieg dostaw.

Głównym konsumentem wody amoniakalnej były Państwowe Gospodarstwa Rolne, dla których dostawy w 1954 r. stanowiły 91% całości dostaw. Innymi odbiorcami były majątki doświadczenia IUNG oraz Wyższych Uczelni. W 1954 r. rozpoczęto również wylew w spółdzielniach produkcyjnych.

W 1952 r. zużyto 828 t wody amoniakalnej w okręgach PGR — stalinogrodzkim, opolskim i wrocławskim, które tym samym spełniły rolę pionierską. Wylewu dokonano na obszarze ca. 5.000 ha, w tym ca. 2.000 ha w województwie stalinogrodzkim, ca. 2.000 ha w opolskim i ca. 1.000 ha we wrocławskim — przy dawkach od 100 — 200 kg na ha. Pod rośliny kłosowe nawożono na powierzchni ca. 1.300 ha, pod okopowe na ca. 3.000 ha, pod warzywa na ca. 400 ha, pod rośliny przemysłowe na ca. 200 ha. Przed rozpoczęciem akcji zostały zorganizowane kursy, na których przeprowadzono instruktaż oraz pokazy. Personel wykonawczy dostał szczegółowe instrukcje pisemne. W czasie akcji w terenie działali specjali instruktorzy, którzy pomagali w pierwszym okresie nastawiać rozlewacze, udzielali porad oraz pomocy technicznej. Akcja w roku 1952 miała charakter wielkiej próby na skalę techniczną. Udowodniła trafność wniosków poprzednio wyprowadzonych na podstawie prób w skali mniejszej, a więc przede wszystkim wykazała realność stosowania wody amoniakalnej

w praktyce rolniczej w szerszej skali, efektywność rolniczą i opłacalność stosowania wody amoniakalnej. Dała również szereg wyników opartych na zdobytym doświadczeniu w zakresie techniki, transportu i rozlewu w różnych warunkach glebowych.

W oparciu o doświadczenia akcji w roku 1952 zwiększono dostawy wody amoniakalnej w latach następnych w sposób zilustrowany w tablicy 1 oraz przygotowano teren do odbioru

Tablica 1. Dostawy wody amoniakalnej nawozowej w latach 1952 — 1954 (w tonach)

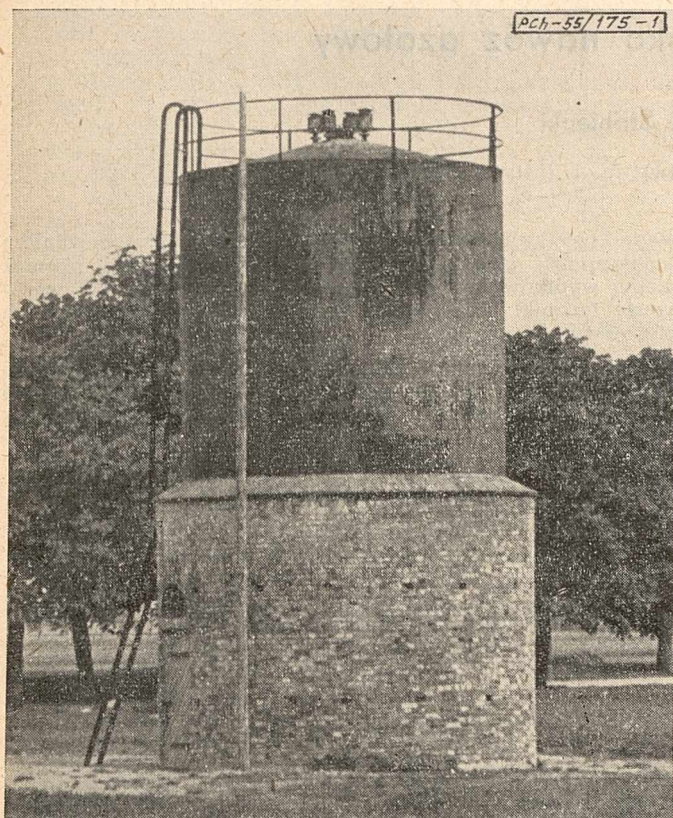
Odbiorca	Okręg	1952	1953	1954
P. Gosp. Roln.	Stalinogród	271	93	215
	Wrocław	237	240	594
	Opole	320	254	636
	Poznań		877	1221
	Bydgoszcz		384	453
	Legnica			343
P. G. R. razem		828	1848	3462
Inni		9	11	335
Razem		837	1859	3797

i rozlewu większych ilości tego nawozu. W r. 1953 ilość okręgów PGR powiększyła się do pięciu, a w r. 1954 do sześciu, przy czym okręg poznański wybija się na pierwszy plan. W r. 1954 po raz pierwszy w szerszym zakresie wzięły udział w akcji majątki doświadczenia oraz na razie skromnie ilościowo spółdzielczość produkcyjna (88 t). W r. 1953 obszar wynosił około 11.000 ha. W r. 1954 wylew wody amoniakalnej w spółdzielniach produkcyjnych miał bardzo dodatni przebieg i z tego powodu dostawy wody amoniakalnej do spółdzielni produkcyjnych wzrosły dziesięciokrotnie. Dużą rolę odegrało tu dobre techniczne przygotowanie POM. W r. 1954 obszar wynosił 25.250 ha. W roku bieżącym przewiduje się, że dostawy wyniosą ponad 5.000 ton.

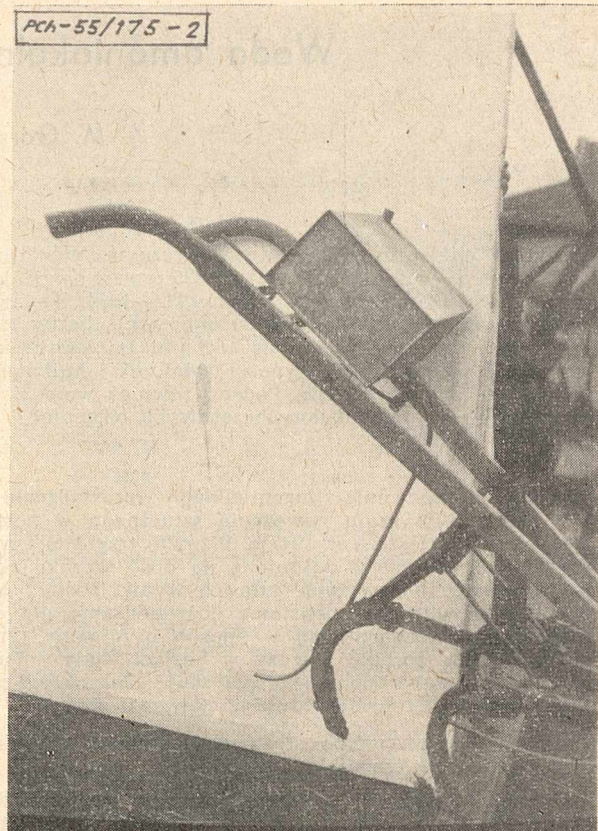
Cyfrą założoną, dostosowaną do długofalowego planu rozbudowy przemysłu azotowego jest 150.000 t wody amoniakalnej. Dotychczasowy rozwój konsumpcji nie przebiega jednak zgodnie z pierwotnymi założeniami. Wzrost zbyt wolny — limitowany jest opakowaniem, transportem i magazynowaniem terenowym, od których to czynników zależy tempo dalszego rozwoju. Przydział tworzyw na budowę zbiorników terenowych będzie czynnikiem decydującym. Przydział ten w poważniejszym zakresie będzie najprawdopodobniej możliwy dopiero za 2 — 3 lata.

Technika transportu i magazynowanie

W czasie akcji w r. 1952 do transportu wody amoniakalnej użyto 4350 beczek o pojemności 200 l. Przeciętna zawartość beczki wynosi ok. 165 kg. Z powodu późnej wiosny tylko ok. 25% beczek użyto do powrotnego transportu. Beczki wysyłano jedynie w ładunkach pełnowagonowych. Ze stacji kolejowych rozsyłano je do gospodarstw bezpośrednio lub za pośrednictwem magazynów Zespołów. W latach następnych transport odbywał się podobnie, z tym, że ok. 60% beczek recyklowało. W br. w obiegu znajduje się ok. 14.000 beczek, przy czym rotacja będzie podobnie jak w 1952 r. zniżona ze względu na przebieg pogody. Poza tym uruchomiono transport cysternowy, który w 1953 r. stanowił ok. 45% całości dostaw, w roku zaś 1954 ok. 30%. Rotacja cystern była 2,5-krotna. W przyszłości może ona być znacznie powiększona przez uru-



Rys. 1. Zbiornik na wodę amoniakalną



Rys. 2. Rozlewacz eksperymentalny do wylewu wody amoniakalnej,

chomienie wcześniejszych dostaw. Dostawy cysternowe mają miejsce jedynie do punktów zaopatrzonych w zbiorniki.

Począwszy od r. 1953 uruchomione zostały w terenie zbiorniki w okręgach poznańskim i bydgoskim. Są to zbiorniki żelazne o różnej pojemności od 5 t w górę, przeważnie stare zaadoptowane do tego celu. Dwa duże zbiorniki w Konarzewie na 200 m³ i w Garzynie na 100 m³ są specjalnie zbudowane dla celów doświadczalnych. Dotychczasowa praktyka potwierdziła, iż dostawa cysternowa połączona z magazynowaniem w zbiornikach terenowych jest najwłaściwszą formą dystrybucyjną. Przy masowej budowie zbiorników w przyszłości w dostosowaniu do obecnej struktury konsumpcji i przewidywanym kierunku dalszego rozwoju — winna być na razie brana pod uwagę przede wszystkim pojemność 100 i 75 m³ oraz nieznaczna ilość zbiorników większych i mniejszych. Ogólna pojemność zbiornika w chwili obecnej wynosi w Pań-

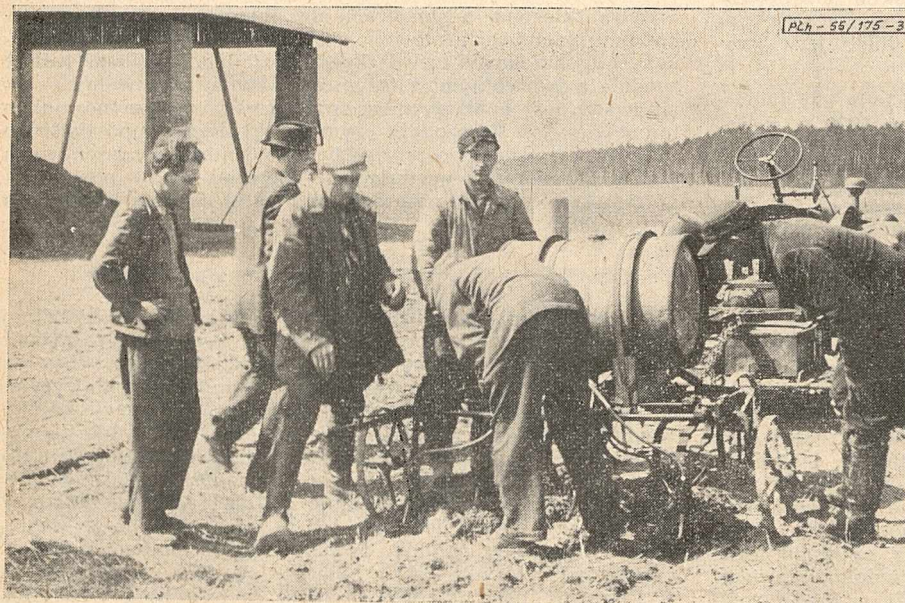
stowych Gospodarstwach Rolnych ok. 1500 m³, w Państwowych Ośrodkach Maszynowych ok. 150 m³. Zagadnieniem oddzielnym jest sprawa konstrukcji zbiorników i tworzyw; jest ona jeszcze otwarta. Czynnione są starania o uzyskanie dokumentacji na żelazne zbiorniki kuliste i zbiorniki cementowe.

Technika wylewu

Pierwsze rozlewacze skonstruowali inż. Sobek w Tarnowie i inż. Czerwiński w Skierniewicach (rys. 2). Używane one były do pierwszych doświadczeń. Do akcji w roku 1952 użyto 135 rozlewaczy (rys. 3) wykonanych nakładem Zakładów Azotowych w Kędzierzynie przez kilka warsztatów. Konstrukcję ich opracował inż. St. Gałęcki z Instytutu Mechanizacji i Elektryfikacji Rolnictwa przy wykorzystaniu doświadczeń poczynionych na wyżej wymienionych dwóch rozlewaczach.

Pierwsze rozlewacze miały zainstalowaną regulację wypływu przy pomocy zaciskaczy na węzłach odpływowych. W roku 1953 zastosowano już nowy ulepszony rozlewacz typu R.2 (rys. 4) opracowany przez inż. Rauszera i inż. Gałęckiego. Rozlewacz R.2 posiada automatyczną regulację wypływu, która zabezpiecza równomierny wylew. W r. 1954 pracowało już 228 tych rozlewaczy. Opisany rozlewacz nie jest jeszcze rozwiązaniem ostatecznym. Prawdopodobnie w przyszłości trzeba będzie produkować 2 typy dla krańcowych warunków glebowych. Wadą rozlewacza R.2 są pewne niedociągnięcia wykonawcze oraz niezadowolająca jakość tworzyw konstrukcyjnych. W obecnej chwili inż. Z. Rauszer i inż. St. Gałęcki skonstruowali nowy bardzo obiecujący prototyp rozlewacza zawieszono (Rz-1) na ciągniku Zetor K—25.

Przelew z beczek do rozlewaczy w polu odbywał się najpierw przy pomocy lewarowania wzgl. przelewania bezpośredniego z odpowiednich „koźłów”. Obecnie używa się przeważnie pomp.



Rys. 3. Z akcji w roku 1952. Regulacja wypływu

Tablica 2. Doświadczenia łanowe z ziemniakami wykonane w roku 1953

L. p.	Gospodarstwo PGR	Zespół PGR	Gleba	Dawka wody amoniakal. w kg/ha	Dawka nawozów sypkich w kg/ha	Plon kłębów w q z ha			
						bez azotu	woda amoniakalna	siarczan amonu	saletrzak
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Jastrzębie	Jastrzębie	piaszczysta	148	150	190	324	285	
2	Sosnówka	Sosnówka	szczerek lekki	148	150	29	94	77	
3	Runowo	Kórnik	piaszczysta	148	150	68	88	85	
4	Krzyków	Łączany	średnio zwięzła	135	100	—	93	88	
5	Woskowiec Mały	„		135	100	—	123	96	
6	Stradomia Nowa	Stradomia	bielica	148	150	—	158	149	
7	Borek Strzelecki	Borek Strzelecki		180	150	—	157	143	
8	Sierpówko	Bytyń	piaszczysto gliniasta	147	150	107	147		141
9	Ligota	Krapkowice	piaszczysta	157	150		168		164

Woda amoniakalna pod względem chemiczno rolniczym

Poczynając od roku 1947 w Zakładach Chemii Rolniczej w Warszawie, Poznaniu, Krakowie, Wrocławiu i Bydgoszczy przeprowadzono dużą ilość doświadczeń wazonowych i poletkowych, w których porównywano działanie wody amoniakalnej z działaniem innych nawozów azotowych, jak saletrzak, siarczan amonu, saletry i mocznik.

Porównania te przeprowadzono z roślinami zbożowymi, przemysłowymi i okopowymi na różnych glebach. We wszystkich tych doświadczeniach działanie wody amoniakalnej było mniej więcej takie same jak i innych nawozów azotowych. Zbadano również zachowanie się amoniaku w glebie. Przede wszystkim

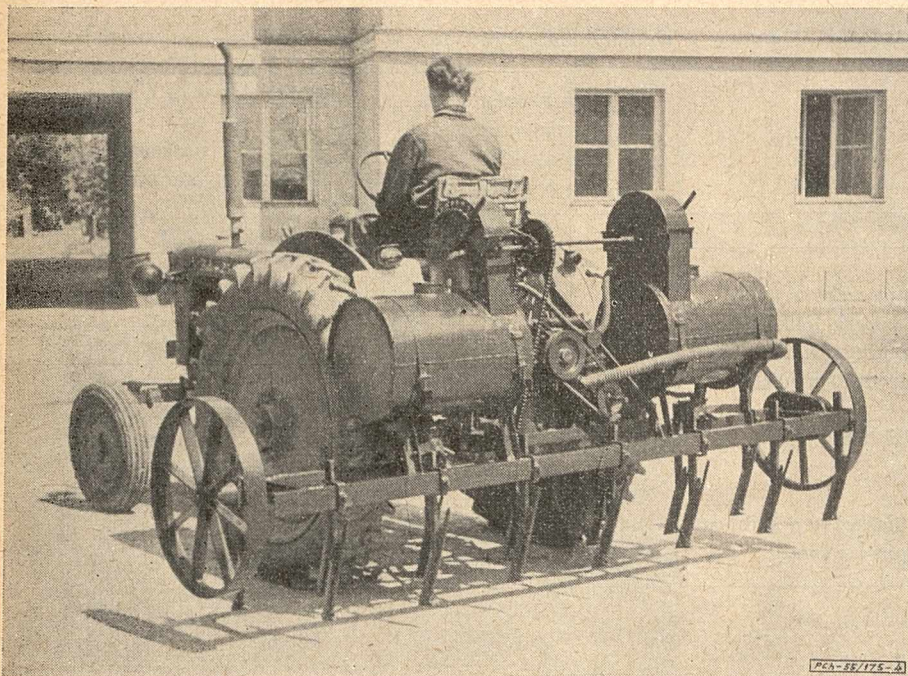
stwierdzono, że amoniak jest silnie przez glebę sorbowany, nie tylko na glebach kwaśnych, ale również na glebach zawierających węglan wapnia. Na skutek tego kilkucentymetrowe przykrycie wylanej wody amoniakalnej zupełnie zabezpiecza przed stratami azotu.

Niedostateczne jednak przykrycie prowadzi zawsze do strat, co stwierdzono nawet w doświadczeniach wazonowych.

Woda amoniakalna najpierw powoduje lekką alkalizację gleby, ale szybko następująca nitryfikacja przywraca glebie pierwotny jej odczyn. W sprzyjających warunkach wiosny nitryfikacja jest tak szybka, że następuje całkowicie już po upływie 10 dni. Nie będziemy przytaczali w niniejszym artykule całego materiału doświadczonego. Przytaczamy jedynie kilka

Tablica 3. Doświadczenia łanowe z burakami cukrowymi i pastewnymi

L. p.	Gospodarstwo PGR	Zespół PGR	Gleba	Dawka wody amoniakal. w kg/ha	Dawka nawozów sypkich w kg/ha	Plon korzeni w q z ha			
						bez azotu	woda amoniakalna	saletrzak	siarczan amonu
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Buraki cukrowe									
1	Krzyków	Łączany	średnio zwięzła	135	100		156	138	
2	Dąbrówka	Krapkowice	zwięzła	225	225		224	215	
3	Gaj Wielki	Bytyń	gliniasta	148	150		279	263	
4	Sierpówko	„	gliniasto-piaszczysta	144	150	143	262	252	
5	Książczyn	„	gliniasta	148	150		258	242	
6	Brzezno	„	„	144	148		233	206	
7	Bytyń	„	głina	148	150		272	249	
8	Żalewo	Pamiątkowo	piaszczysto-gliniasta	245	250		263	203	
9	Pamiątkowo	„	gliniasta	198	200		369	375	
10	Przeclawek	„	piaszczysto-gliniasta	243	250		321	223	
11	Objezierze	„	gliniasta	151	150		216	193	
12	Żydowo	„	nie określono				421	444	
13	Konarzewo	Konarzewo	piaszczysto-gliniasta	144	150		237		222
14	Trzebaw	„	„ „	144	150		241		239
15	Runowo	Kórnik	„ „	146	150	204	284		272
16	Sosnówka	Sosnówka	„ „	144	150	77	166		156
Buraki pastewne									
1	Jastrzębie	Jastrzębie	piaszczysta	130	120	173	236	202	
2	Bartoszewice	Bartoszewice	gliniasto-piaszczysta	144	150	190	232	205	



Rys. 4. Rozlewacz R-2 do wody amoniakalnej

zdjęć fotograficznych, obrazujących działanie wody amoniakalnej.

Prowadzenie tzw. ścisłych doświadczeń z wodą amoniakalną jest z tego powodu utrudnione, że prowadzi się je na małych parcelach, których wielkość nie przekracza 1 ara, wtedy włączanie i wyłączanie rozlewacza nie jest zawsze dokładne. Wobec tego przeprowadzono tzw. doświadczenia łanowe (produkcyjne) na dużych parcelach, co ułatwia dokładniejszy wylew wody amoniakalnej.

Te doświadczenia produkcyjne przeprowadzono przez Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa w roku 1953 w ilości 33. Wyniki tych najbardziej przekonujących dla praktyki rolniczej doświadczeń umieszczamy w tablicach 2, 3 i 4.

We wszystkich tych doświadczeniach, za wyjątkiem 2 wypadków działanie wody amoniakalnej było takie same, albo nawet nieco lepsze od innych nawozów azotowych.

Na podstawie doświadczenia, jakie zdobyto w badaniach naukowych oraz w praktycznym wylewie wody amoniakalnej w latach 1952, 53, 54, wynawożono ok. 40.000 ha) można scharakteryzować wodę amoniakalną jako nawóz azotowy w następujący sposób:

1. Woda amoniakalna działa mniej więcej tak jak i inne nawozy azotowe.

2. Woda amoniakalna wymaga przykrycia i dlatego jest charakteryzowana jako nawóz przedsięwny, choć można ją stosować również pogłównie w szerokich rzędach roślin okopowych w czasie wegetacji.
3. Wodę amoniakalną można stosować nawet tuż przed siewem, bez żadnej szkody dla wysianej rośliny. Po wylewie wody amoniakalnej można natychmiast siać.

Wpływ na obniżkę kosztów

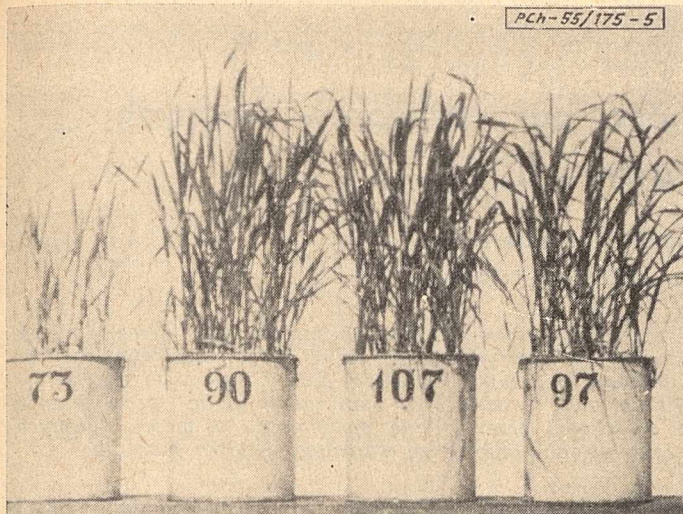
Decydującym momentem przemawiającym za wprowadzeniem wody amoniakalnej jako nawozu jest możliwość uzyskania na tej drodze obniżki kosztów produkcji roślinnej. Poza tym nie bez znaczenia są związane z tym asortymentem, przy wprowadzeniu jego na szerszą skalę, uproszczenia inwestycyjne w dalszych planowanych ciągach produkcji azotowej — związane z ograniczeniem zużycia najbardziej deficytowych tworzyw. — Obniżka kosztów w rolnictwie wiąże się z faktem, iż azot w postaci amoniaku jest tańszy aniżeli w innych postaciach handlowych. Na podkreślenie zasługuje również to, że woda amoniakalna toruje drogę innym nawozom płynnym wyżej procentowym i wieloskładnikowym.

Szczegółowe porównanie kosztów stosowania wody amoniakalnej i nawozów w postaci stałej z uwzględnieniem amortyzacji pomocniczych urządzeń było prowadzone, jednak na razie jedynie w oderwanych wypadkach. Nie przeprowadzono gruntownej analizy tego zagadnienia w oparciu o dostatecznie obszerny materiał statystyczno-finansowy. — Materiały posiadane — prowadzą do następujących wniosków: koszt transportu i wylewu przy dobrej organizacji pracy i mechanizacji nie jest większy od kosztów występujących przy nawozach w postaci stałej. Oszczędność związana z kosztem azotu jest natomiast poważna. Dla oceny jej, nie tylko z punktu widzenia konsumenta, ale w skali ogólnogospodarczej — najlepszym wskaźnikiem jest koszt własny produkcji. Wskaźnik ten kształtuje się na podstawie wynikowej kalkulacji za 1954 r. następująco: azot w saletrzaku 100, w wodzie amoniakalnej 68,5, a w amoniaku skroplonym jeszcze niżej. Różnica ta jest dostatecznie duża aby pomieścić akumulację i odpisy amortyzacyjne związane z dodatkowymi inwestycjami towarzyszącymi postaci płynnej. Podobnie sprawa przedstawia się w Stanach Zjednoczonych. Według Andrews'a koszt 1 kg azotu wynosi:

w amoniaku skroplonym	— 100
w saletrzaku	— 170
w azotniaku	— 220
w saletrze sodowej	— 270

Tablica 4. Doświadczenia łanowe ze zbożami

Lp.	Gospodarstwo PGR	Zespół PGR	Gleba	Dawka wody amoniakal. w kg/ha	Dawka nawozów sypkich w kg/ha	Plon ziarna w q z ha			
						bez azotu	woda amoniakalna	saletrzak	siarczan amonu
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Jęczmień									
1	Dębiniec	Strzemięcín	gliniasta	148	150	16,9	19,4	18,3	
2	Mgowo	Wałycz	ciężka glina	148	150	11,1	19,8	19,7	
3	Stradomia Nowa	Stradomia	bielica	297	300		11,0		10,3
4	Pijewo	Strzemięcín	gliniasta	148	150	20,5	21,5		18,7
Owies									
1	Dębiniec	Strzemięcín	gliniasta	148	150	10,6	16,7	14,0	
Pszenica jara									
1	Mgowo	Wałycz	ciężka glina	148	150	10,8	21,9	21,8	

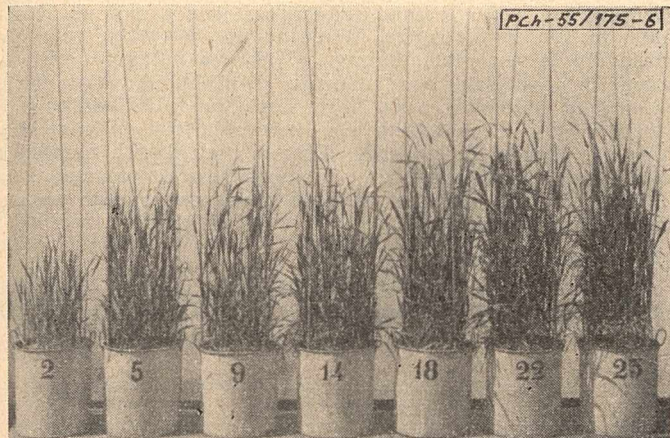


Rys. 5. Porównanie działania nawozów azotowych

Roślina: jęczmień

Gleba: bielcowa pyłowa

Nr wazonu	Nawożenie
73	P + K
90	P + K + 0,5 g (NaNO ₃)
107	P + K + 0,5 g (NH ₃)
97	P + K + 0,5 g N [(NH ₄) ₂ SO ₄]



Rys. 6. Porównanie wody amoniakalnej z azotanem amonu przy różnych dawkach

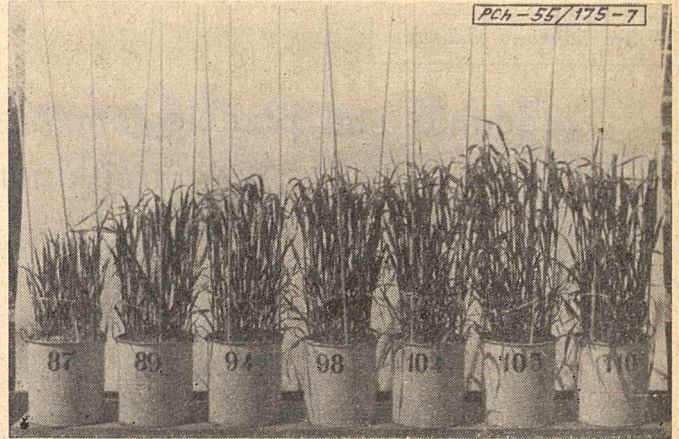
Roślina: jęczmień

Gleba: bielcowa pyłowa na glinie zwałowej

Nr wazonu	Nawożenie
2	P + K
5	P + K + 0,25 g N (NH ₄ NO ₃)
9	P + K + 0,25 g N (NH ₃)
14	P + K + 0,50 g N (NH ₄ NO ₃)
18	P + K + 0,50 g N (NH ₃)
22	P + K + 0,75 g N (NH ₄ NO ₃)
25	P + K + 0,75 g N (NH ₃)

Wnioski

1. Dotychczasowy przebieg akcji stosowania wody amoniakalnej jako nawozu wykazał pełną jego użyteczność dla rolnictwa.
2. Udowodniona została możliwość wprowadzenia wody amoniakalnej na szeroką skalę.
3. Stwierdzona została wyższość wody amoniakalnej nad innymi azotowymi nawozami przedsięwziętymi z powodu możliwości uzyskania na tej drodze obniżki kosztów produkcji roślinnej. Dla określenia skali tej obniżki konieczne jest przeprowadzenie szczegółowej porównawczej analizy kosztów w dużych ośrodkach konsumpcyjnych zaopatrzonych w zbiorniki.
4. Dalszy rozwój akcji zależny od zbudowania w terenie odpowiedniej ilości zbiorników, siewników i ewentualnie beczkowozów motorowych.
5. W okresie sprawozdawczym akcja rozwinęła się szczególnie pomyślnie tam, gdzie u odbiorców nastąpiło zrozumienie korzyści, gdzie akcja obniżki kosztów jest za-



Rys. 7. Porównanie wody amoniakalnej z azotanem amonu przy różnych dawkach

Roślina: owies

Gleba: bielcowa na glinie spiaszczonej

Nr wazonu	Nawożenie
87	P + K
89	P + K + 0,25 g N (NH ₄ NO ₃)
94	P + K + 0,25 g N (NH ₃)
98	P + K + 0,50 g N (NH ₄ NO ₃)
104	P + K + 0,50 g N (NH ₃)
105	P + K + 0,75 g N (NH ₄ NO ₃)
110	P + K + 0,75 g N (NH ₃)

awansowana i gdzie kierują nią aktywne jednostki. Główną aktywność wykazują same gospodarstwa stosujące wodę amoniakalną. Przejawia się to między innymi w szeregu cennych usprawnień.

W zakończeniu podajemy zestawienie krajowej i niektórych pozycji literatury zagranicznej dotyczącej referowanego tematu, co ułatwi zainteresowanym zapoznanie się ze źródłowymi danymi.

Literatura

1. N. B. Andrews, F. E. Edwards, J. G. Hammons, *Miss. Agr. Exp. Sta. Bull.* nr 448 (1947)
2. H. Birecka, W. Boguszewski, Z. Tuchołka, A. Czekalski, *R.N.R.*, **68**, A, 663 (1954)
3. K. Boratyński, *R.N.R.*, **56**, 145 (1951)
4. K. Boratyński, E. Małysowa, Z. Turyna, *R.N.R.*, **69** A, 33 (1954)
5. A. Byczkowski, M. Ostromecka, *R.N.R.*, **56**, 209 (1951); **69** A, 79 (1954)
6. A. Byczkowski, M. Batalin, *R.N.R.*, **69** A, 65 (1954)
7. *Chem. Eng. News*, **32**, 1456 (1954)
8. E. Czerwiński, *R.N.R.*, **56**, 257 (1951)
9. M. Górski, K. Starzyński, J. Duch, *R.N.R.*, **56**, 178 (1951)
10. M. Górski, *Nowe Roln.*, (1952), 36
11. M. Górski, J. Krzysztofowicz, *R.N.R.*, **56**, 197 (1951)
12. B. Kuryłowicz, A. Czekalski, *R.N.R.*, **67** A, 5 (1953)
13. T. Lityński, J. Sołtys, *R.N.R.*, **56**, 231 (1951)
14. T. Lityński, H. Jurkowska, *R.N.R.*, **56**, 256 (1951)
15. T. Lityński, M. Kasperkiewicz, J. Szalc, *R.N.R.*, **56**, 241 (1951)
16. Z. Rauszer, S. Gałęcki, *Mech. Elektr. Roln.*, (1953) 29
17. Z. Rauszer, S. Gałęcki, *Agrar-Technik*, (1954), 231
18. T. Lityński, J. Wityś, A. Zembaczyński, *Prace rolniczo-leśne PAU* nr 5 (1950)
19. St. Moskal, *Woda amoniakalna jako nawóz dla rolnictwa*, Warszawa 1955
20. K. Starzyński, *Roczn. Gleb.*, **4**, 227 (1955)
21. B. Świętochowski, A. Studziński, *R.N.R.*, **56**, 219 (1951)
22. T. Stobiecki, *Przem. Chem.*, **8(33)**, 66 (1952)
23. T. Terlikowski, M. Hoffman, *R.N.R.*, **56**, 101 (1951)
24. T. Terlikowski, A. Byczkowski, A. Ostromecka, *R.N.R.*, **56**, 115 (1951)
25. T. Terlikowski, A. Byczkowski, St. Góralska, *R.N.R.*, **56**, 127 (1951)
26. T. Terlikowski, A. Byczkowski, M. Batalin, *R.N.R.*, **56**, 145 (1951)
27. L. Zalewski, *Rozpr. Wydz. Mat.-Przyrodn. PAU* seria III, **22**, 139 (1922) Dz. A/B
28. A. Wondrausch, A. Myszk, K. Orzechowska, *R.N.R.*, **68** A, 675 (1954)

Badania nad przebiegiem prężności par roztworów wodnych trójskładnikowych II

M. Sarnowski, J. Zygałło i I. Ścieńska

Instytut Syntezy Chemicznej, Oddział w Tarnowie

541.123.31

Podano wyniki badań zmian prężności pary wodnej nad roztworem trójskładnikowym otrzymanym przez dodatek stałego mocznika do roztworu elektrolitu. Pomiary wykonano metodą izopiesticzną, przy czym dwuskładnikowy roztwór elektrolitu służy jako roztwór porównawczy. Stwierdzono, że dodatek mocznika do odpowiednio stężonych roztworów wodnych CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, CaBr_2 , LiBr powoduje wzrost prężności pary wodnej. To „antyraultowskie” podwyższenie prężności pary wzrasta początkowo z dodatkiem mocznika i przechodzi przez pewne maksimum. W mniej stężonych roztworach tych elektrolitów prężność pary wodnej maleje w przybliżeniu liniowo ze wzrostem dodatku mocznika.

W poprzednich pracach^{1, 2)} podano, że niektóre wodne roztwory soli wykazują po dodatku nieelektrolitu (np. mocznika) podwyżkę prężności pary wodnej w stosunku do wyjściowego roztworu elektrolitu. Stwierdzono równocześnie, że przy charakterystycznym dla każdej soli stężeniu początkowy dodatek mocznika, który dochodził czasem do 20% wagowych licząc na roztwór końcowy, zmienia nieznacznie prężność pary wodnej nad roztworem¹⁾.

W pracy niniejszej podane są wyniki badań zmian prężności pary wodnej nad roztworami soli po dodatku mocznika przekraczającym stosunek molowy mocznika do soli w otrzymanych stałych połączeniach kompleksowych.

Opis doświadczeń

Zmiany prężności pary roztworów trójskładnikowych w stosunku do dwuskładnikowych badano jak uprzednio¹⁾ metodą destylacji izotermicznej przez grawimetryczne oznaczenie zmian masy rozpuszczalnika przed osiągnięciem równowagi izopiesticznej. Zmiany te nie określają prężności bezwzględnych. Metoda izopiesticzna jest ostatnio często stosowana do wyznaczania współczynników aktywności^{3, 4)}.

Do pomiarów używano dwóch naczynek, z których jedno zawierało roztwór dwu-, a drugie trójskładnikowy. Naczynka stawiano obok siebie na podstawie metalowej, nakrywano

szklanym kloszem o szlifowanych krawędziach dociskając go do podstawy poprzez gumowy pasek. Pionowy i poziomy przekrój przez opisany zestaw przedstawiony jest na rys. 1. We wnętrzu średnica klosza wynosiła około 6,5 cm. Zestaw ten okazał się praktyczniejszy¹⁾ niż uprzednio stosowany, z uwagi na szybsze zmiany masy w naczynkach, co umożliwiono przez zmniejszenie odległości między powierzchniami porównywanych roztworów.

Do roztworów chemicznie czystych soli w wodzie o znanym stężeniu dodawano stały czysty mocznik w takiej ilości, aby utrzymać po rozpuszczeniu całkowity stosunek molowy mocznika do soli w roztworze. Wlewane do naczynek roztwory posiadały tę samą temperaturę. W jednym naczynku umieszczano 6 g wyjściowego roztworu dwuskładnikowego (soli), w drugim natomiast taką ilość roztworu trójskładnikowego (roztwór soli + mocznik), aby zawierała ona również 6 g roztworu dwuskładnikowego. Zestaw tych dwóch naczynek umieszczano następnie w termostacie w temperaturze $25^\circ\text{C} \pm 0,01^\circ$. Po upływie pewnego czasu stwierdzano zmiany masy obu naczynek.

Omówienie wyników

Tabele 1—4 zawierają zestawienie zmian masy wody w obu naczynkach dla układów: CaCl_2 — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — H_2O ,

Tabela 1

$\text{CaCl}_2 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2$	CaCl_2 33,1 %			CaCl_2 26,5 %			CaCl_2 25,5 %			CaCl_2 21,3 %		
	Różnica masy roztworu I. w g	Różnica masy roztworu II. w g	Czas próby dni	Różnica masy roztworu I. w g	Różnica masy roztworu II. w g	Czas próby dni	Różnica masy roztworu I. w g	Różnica masy roztworu II. w g	Czas próby dni	Różnica masy roztworu I. w g	Różnica masy roztworu II. w g	Czas próby dni
1 : 1	+0,095	−0,099	6	+0,007	−0,010	5	−0,003	−0,006	5	−0,040	+0,034	5
	+0,115	−0,122	10	+0,009	−0,017	9	−0,008	−0,009	9	−0,050	+0,043	7
	+0,125	−0,131	13	+0,012	−0,020	12	—	—	—	—	—	—
1 : 2	+0,161	−0,162	6	+0,005	−0,010	5	−0,010	+0,003	5	−0,072	+0,070	5
	+0,202	−0,206	10	+0,008	−0,017	9	−0,012	+0,004	9	−0,096	+0,087	7
	+0,218	−0,224	13	+0,012	−0,021	12	—	—	—	—	—	—
1 : 3	+0,203	−0,206	6	−0,012	−0,003	5	−0,018	+0,011	5	−0,114	+0,110	5
	+0,259	−0,266	10	−0,015	−0,007	9	−0,029	+0,020	9	−0,145	+0,139	7
	+0,282	−0,290	13	−0,011	−0,009	12	—	—	—	—	—	—
1 : 4	+0,211	−0,213	6	−0,030	+0,024	5	−0,049	+0,044	5	−0,151	+0,146	5
	+0,272	−0,278	10	−0,039	+0,032	9	−0,074	+0,067	9	−0,194	+0,187	7
	+0,299	−0,307	13	−0,045	+0,036	12	—	—	—	—	—	—
1 : 5	+0,200	−0,203	6	−0,062	+0,056	5	−0,084	+0,077	5	−0,190	+0,182	5
	+0,260	−0,266	10	−0,090	+0,079	9	−0,123	+0,116	9	−0,246	+0,236	7
	+0,288	−0,295	13	−0,101	+0,089	12	—	—	—	—	—	—
1 : 6	+0,176	−0,179	6	−0,098	+0,091	5	−0,117	+0,109	5	—	—	—
	+0,229	−0,235	10	−0,140	+0,130	9	−0,175	+0,164	9	—	—	—
	+0,256	−0,262	13	−0,157	+0,149	12	—	—	—	—	—	—

Tabela 2

Mg(NO ₃) ₂ : CO(NH ₂) ₂	Mg(NO ₃) ₂ 37,6 %			Mg(NO ₃) ₂ 32,5 %			Mg(NO ₃) ₂ 31,5 %			Mg(NO ₃) ₂ 25,8 %		
	Różnica masy roztworu I. w g	Różnica masy roztworu II. w g	Czas próby dni	Różnica masy roztworu I. w g	Różnica masy roztworu II. w g	Czas próby dni	Różnica masy roztworu I. w g	Różnica masy roztworu II. w g	Czas próby dni	Różnica masy roztworu I. w g	Różnica masy roztworu II. w g	Czas próby dni
1 : 1	+0,056	-0,059	5	+0,014	-0,019	5	0,000	-0,006	5	-0,023	+0,020	4
	+0,065	-0,072	7	+0,020	-0,028	9	-0,002	-0,011	9	-0,028	+0,025	5
	—	—	—	+0,025	-0,033	12	-0,003	-0,013	11	—	—	—
1 : 2				+0,015	-0,022	5	-0,010	+0,003	5	-0,043	+0,038	4
				+0,023	-0,032	9	-0,012	+0,003	9	-0,054	+0,048	5
				+0,030	-0,039	12	-0,014	+0,003	11	—	—	—
1 : 3	+0,106	-0,108	5	+0,004	-0,010	5	-0,024	+0,015	5	-0,067	+0,060	4
	+0,127	-0,130	7	+0,009	-0,018	9	-0,035	+0,024	9	-0,082	+0,075	5
	—	—	—	+0,011	-0,020	12	-0,040	+0,028	11	—	—	—
1 : 4	+0,102	-0,106	5	-0,014	+0,010	5	-0,060	+0,052	5	-0,100	+0,091	4
	+0,124	-0,134	7	-0,020	+0,013	9	-0,085	+0,076	9	-0,118	+0,107	5
	—	—	—	-0,025	+0,015	12	-0,097	+0,083	11	—	—	—
1 : 5	+0,086	-0,090	5	-0,043	+0,037	5	-0,090	+0,085	5	-0,132	+0,123	4
	+0,104	-0,112	7	-0,062	+0,052	9	-0,135	+0,126	9	-0,154	+0,144	5
	—	—	—	-0,068	+0,058	12	-0,148	+0,136	11	—	—	—
1 : 6	+0,055	-0,058	5	-0,093	+0,085	5	-0,128	+0,121	5	—	—	4
	+0,065	-0,073	7	-0,131	+0,123	9	-0,191	+0,181	9	—	—	5
	—	—	—	-0,150	+0,141	12	-0,210	+0,200	11	—	—	—

Mg(NO₃)₂ — CO(NH₂)₂ — H₂O, CaBr₂ — CO(NH₂)₂ — H₂O oraz LiBr — CO(NH₂)₂ — H₂O.

Roztwór I w tabelach oznacza każdorazowo układ dwuskładnikowy, roztwór II układ trójskładnikowy.

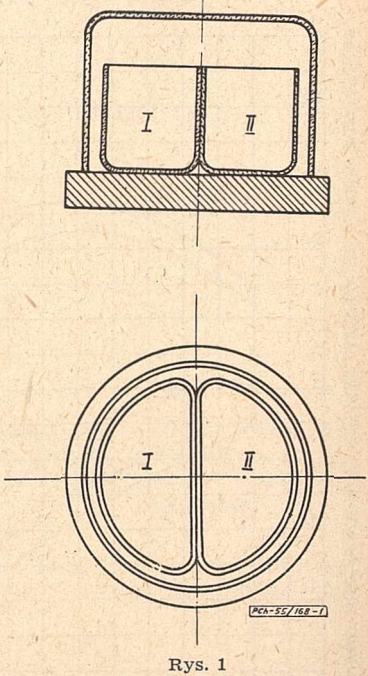
Przy każdym pomiarze podano po ilu dniach ważono oba naczynka, stosunek molowy soli (bezwodnej) do mocznika w roztworze oraz wyjściowe stężenia roztworu soli w procentach wagowych.

Tabela 3

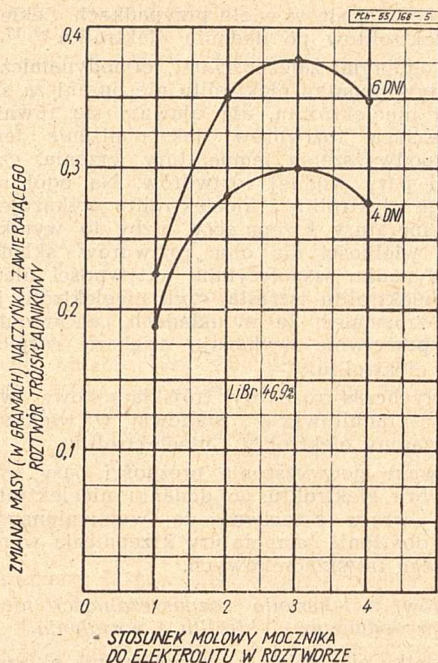
CaBr ₂ : CO(NH ₂) ₂	CaBr ₂ 50,1 %		
	Różnica masy roztworu I. w g	Różnica masy roztworu II. w g	Czas próby dni
1 : 2	+0,250	-0,252	5
	+0,297	-0,302	9
	+0,304	-0,312	11
1 : 4	+0,367	-0,378	5
	+0,476	-0,477	9
	+0,490	-0,501	11
1 : 5	+0,395	-0,399	5
	+0,502	-0,506	9
	+0,525	-0,534	11
1 : 6	+0,387	-0,394	5
	+0,501	-0,509	9
	+0,526	-0,538	11
1 : 7	+0,372	-0,375	5
	+0,481	-0,484	9
	+0,504	-0,512	11
1 : 8	+0,346	-0,349	5
	+0,444	-0,450	9
	+0,466	-0,473	11

Jak widać z wyników podanych w tabelach, przy określonym stężeniu wyjściowym roztworu soli i zadanym stosunku molowym mocznika do elektrolitu, przyrost względnie ubytek masy wody w danym naczynku wzrasta z czasem. Nawet po 10 dniach zaobserwowano dalsze zmiany ciężaru. Oznacza to, że badane roztwory wykazywały w dalszym ciągu, mimo przedestylowania części rozpuszczalnika z jednego naczynka do drugiego, różnicę w prężności pary wodnej. Zmiana masy wody w naczynkach nie jest liniową funkcją czasu. W pierwszym okresie przejście wody z jednego naczynka do drugiego odbywa się z szybkością większą niż następnie. Wskazywałoby to na stopniowe zbliżanie się do stanu równej prężności par obu roztworów (równowaga izopietyczna). W pewnym stopniu może to być również związane z faktem, że para wodna kondensująca się na powierzchni roztworu o mniejszej prężności tworzy warstwę wykazującą mniejsze stężenie od roztworu położonego niżej, co efektywnie zmniejsza różnicę prężności między obydwooma roztworami. Jest to możliwe jeżeli uwzględnić, że kondensacja pary wodnej zmniejsza gęstość roztworu tuż przy powierzchni, a zatem utrudnia wyrównanie stężenia na skutek konwekcji. Natomiast przy powierzchni roztworu, z którego następuje parowanie, powstaje roztwór o wyższej gęstości od warstw niżej położonych, co ułatwia wyrównanie stężenia przez konwekcję.

Dla układów CaCl₂ — CO(NH₂)₂ — H₂O i Mg(NO₃)₂ — CO(NH₂)₂ — H₂O podano wyniki pomiarów:



Rys. 1



Rys. 5

ność pary początkowo wzrasta, a po przekroczeniu pewnego maksimum maleje z dalszym wzrostem dodatku mocznika.

Wyniki zestawione w tabelach wykazują, że zmiany masy obu naczynek nie kompensują się, tzn. przyrost masy roztworu o niższej prężności pary nie jest ściśle równy ubytkowi masy nad jej wzrostem. Ta różnica w kompensacji masy rozpuszczalnika, jak widać z tabel, jest we wszystkich badanych przypadkach tego samego rzędu. Świadczy to o tym, że związana ona jest głównie z metodą pomiarów, a nie zależy od układu badanego, ani też od różnicy prężności pary w obu naczynkach. Ponieważ ta różnica wzrasta z czasem należy przypuszczać, że powstała ona głównie w czasie ważenia.

Otrzymano 22.IV.55

Краткое изложение

Изложены результаты исследовательских работ по изменению упругости водного пара над трехкомпонентным раствором, полученным добавлением твердой мочевины к раствору электролита. Измерения проводились по изобарному методу, причём двухкомпонентный раствор принят в качестве сравнительного раствора. Установлено, что добавление мочевины к соответственно концентрированным водным растворам CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, CaBr_2 , LiBr является причиной роста упругости водного пара. Это несогласующееся с законом Рауля повышение упругости пара увеличивается первоначально при добавлении мочевины до определенного максимума. При сниженной концентрации растворов этих электролитов упругость водного пара снижается приблизительно линейно с повышением добавок мочевины.

Summary

The results of studying changes of vapour pressure over a three-component solution obtained by adding solid urea to the solution of electrolyte have been given. The measurements have been carried out by isopiestic method and a two-component solution of electrolyte has been used as a reference solution. It has been found that, by adding urea to aqueous solutions of adequate concentration of CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, CaBr_2 , and LiBr , the increase of water vapour pressure has been obtained. The rate of increase of vapour pressure (contradictory to the Raoult law) augments at first with addition of urea, reaching a certain maximum. The decrease of vapour pressure in less concentrated solutions of these electrolytes, when adding urea, is approximately linear.

Literatura

1. M. Sarnowski, J. Zygałło, *Przem. Chem.*, **9(32)**, 608 (1953); **10(33)**, 587 (1954)
2. M. Sarnowski, J. Zygałło, I. Ścieńska, *Roczn. Chemii* (w druku)
3. R. H. Stokes, R. A. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1870 (1948)
4. G. Kortüm, J. O. M. Bockris, *Textbook of Electrochemistry*, New York 1951

Badania nad przebiegiem prężności par roztworów wodnych trójskładnikowych III

Część interpretacyjna

M. Sarnowski, B. Baranowski i J. Zygałło

Instytut Syntezy Chemicznej, Oddział w Tarnowie

541.123.31

Rozpatrzone współczesne teorie efektów zwiększania rozpuszczalności pod wpływem dodatku elektrolitu i wysalania. Wysłano hipotezę tłumaczącą zaobserwowane własności układów „antyraultowskich”. Hipoteza ta opiera się na przyjęciu istnienia w roztworze cząsteczek soli podwójnych, względnie jonów kompleksowych. Podano przegląd prac doświadczalnych usprawiedliwiających takie założenie.

Względne obniżenie prężności pary rozpuszczalnika nad ciekłym idealnym roztworem substancji stałej podane jest przez prawo Raoult'a, które można napisać w postaci następującej:

$$\frac{n_0 + n_1}{n_0 + n_2} = \frac{P_2}{P_1} \quad (1)$$

gdzie n_0 oznacza ilości moli rozpuszczalnika, n_1 , n_2 — ilości moli substancji rozpuszczonej w dwóch różnych roztworach; P_1 , P_2 — prężności pary rozpuszczalnika nad tymi roztworami. Odchylenia od równania (1) idą na ogół w takim kierunku, że spełnione są nierówności:

$$\frac{n_0 + n_1}{n_0 + n_2} > 1, \quad \frac{P_2}{P_1} > 1 \quad (2)$$

Stwierdzono jednak istnienie takich roztworów, w których równanie (1) nie jest spełnione, spełnione są natomiast nierówności:

$$\frac{n_0 + n_1}{n_0 + n_2} > 1, \quad \frac{P_2}{P_1} < 1 \quad (3)$$

Zachowanie takie spotyka się w niektórych roztworach trójskładnikowych. W tych przypadkach n_1 oznacza sumaryczną ilość moli substancji rozpuszczonych w roztworze trójskładnikowym, n_2 natomiast w dwu- lub trójskładnikowym. W takich przypadkach roztwór o większym globalnym stężeniu substancji stałej wykazuje wyższą prężność pary rozpuszczalnika. Takie układy spełniające nierówność (3) będą poniżej nazywane układami „antyraultowskimi”.

Zestawienie zaobserwowanych faktów

Opisane wyniki badań nad przebiegiem prężności par roztworów wodnych trójskładnikowych^{1,2)} można zestawić w następujący sposób:

1. Rozpuszczenie odpowiedniej substancji stałej w stężonych wodnych roztworach dwuskładnikowych niektórych silnych elektrolitów powoduje podwyższenie lub obniżenie prężności pary wodnej, bądź też nie wywiera na nią praktycznie wpływu.
2. W układach wykazujących w pewnych warunkach własności „antyraultowskie” obserwuje się na ogół następującą kolejność zjawisk:
 - a. Dodatek trzeciego składnika do odpowiednio stężonego roztworu dwuskładnikowego silnego elektrolitu powoduje obniżenie prężności pary wodnej.
 - b. W miarę wzrostu stężenia roztworu silnego elektrolitu wymienione obniżenie prężności pary wodnej po dodaniu trzeciego składnika maleje aż do chwili otrzymania roztworu, w którym dodatek trzeciego składnika zmienia nieznacznie prężność pary wodnej.
 - c. Po przekroczeniu wymienionego, w pewnym sensie granicznego stężenia wyjściowego elektrolitu, dodatek powoduje początkowo wzrastające z jego stężeniem podwyższenie prężności pary wodnej, układ wkracza zatem w obszar „antyraultowski”. W przypadku jeżeli trzecim składnikiem jest mocznik, podwyższenie to wzrasta na ogół do pewnego stężenia dodawanego mocznika, po czym dalszy jego dodatek pociąga za sobą obniżenie prężności pary wodnej. Jest rzeczą charakterystyczną, że wymienione ekstremum pojawia się w punkcie odpowiadającym w przybliżeniu składowi stechiometrycznemu znanego w stanie stałym związku kompleksowego.
3. W układach „antyraultowskich” udało się niejednokrotnie otrzymać w stanie stałym sól kompleksową względnie podwójną wyjściowego elektrolitu i dodawanego składnika trzeciego (elektrolitu lub nieelektrolitu)²⁻¹¹⁾. Na podstawie dotychczasowych doświadczeń można stwierdzić, że własności „antyraultowskie” wykazują takie układy trójskładnikowe, w których w fazie stałej występują sole kompleksowe, względnie podwójne. Natomiast, jak to będzie później omówione, brak własności „antyraultowskich” nie wyklucza możliwości tworzenia soli kompleksowych lub podwójnych w stanie stałym.

Współczynnik osmotyczny, jako funkcja stężenia elektrolitu w roztworach dwuskładnikowych wykazujących własności „antyraultowskie”¹²⁾, osiąga często przy pewnym stężeniu minimum, po czym wzrasta znacznie ze wzrostem stężenia. „Antyraultowskie” własności układów trójskładnikowych wyrażają się tym, że po dodaniu składnika trzeciego współczynnik osmotyczny maleje z jego stężeniem. Tym samym współczynnik aktywności rozpuszczalnika wzrasta z dodatkiem składnika trzeciego. W obszarze „antyraultowskim” współczynnik osmotyczny doznaje na ogół zmiany kierunku w zależności od stężenia w porównaniu z roztworem dwuskładnikowym.

Podobne efekty opisane w literaturze

„Antyraultowskie” własności niektórych stężonych roztworów trójskładnikowych stwierdzili na drodze ebulioskopowej M. Centnerszwer i M. Świerczewska¹³⁾. Wyniki otrzymane przez tych autorów można by streścić w sposób następujący: dodatek fruktozy, glukozy lub chlorku potasowego do stężonych roztworów chlorku wapniowego powoduje obniżenie temperatury wrzenia, przy czym obniżenie to wzrasta ze stężeniem dodawanego składnika. Przy pewnym stężeniu chlorku wapniowego dodatek wymienionych składników nie zmienia temperatury wrzenia. Stężenie tego roztworu, nazwanego przez autorów roztworem „obojętnym”, zależy od charakteru dodawanego składnika trzeciego. Jak widać wyniki te wiążą się ściśle z obserwacjami opisanymi w poprzednim rozdziale.

Opisane efekty należą w większości do zjawisk zwiększania rozpuszczalności pod wpływem dodawanego elektrolitu oraz tzw. wysalania, czyli zmniejszania rozpuszczalności nieelektrolitu po dodaniu do jego roztworu elektrolitu. Termodynamicznie oznacza to zmniejszenie względnie zwiększenie współczynnika aktywności nieelektrolitu po dodaniu elektrolitu. Dodatek elektrolitu do ciekłego roztworu jakiegoś gazu powoduje na ogół zmniejszenie rozpuszczalności gazu^{14,15)}.

Podobnie zachowują się w wielu przypadkach ciekłe roztwory stałych nieelektrolitów po dodaniu elektrolitu^{16,17,18)}.

Zgodnie z ogólnymi zależnościami termodynamicznymi wymieniony wpływ dodatku elektrolitu nie ogranicza się do rozpuszczalności nieelektrolitu, ale ujawnia się również w takich własnościach roztworów, jak obniżenie temperatury krzepnięcia, podwyższenie temperatury wrzenia, czy obniżenie prężności pary wodnej roztworów. Na ogół mieszanie rozcieńczonego elektrolitu i nieelektrolitu wykazuje mniejsze obniżenie temperatury krzepnięcia, niżby to wynikało z sumowania tej wielkości dla obu roztworów składowych¹⁹⁾. W takim przypadku współczynnik aktywności nieelektrolitu w obecności elektrolitu wzrasta, czyli nieelektrolit jest wysalany. Łatwo zrozumieć, że w układach „antyraultowskich” nieelektrolit przeciwnie wykazuje większą rozpuszczalność w obecności elektrolitu.

Badane dotychczas roztwory trójskładnikowe, wykazujące własności „antyraultowskie”, stanowią w większości przypadków mieszaniny elektrolitu i nieelektrolitu.

Zaobserwowane podwyższenie prężności pary wodnej stężonego roztworu elektrolitu po dodaniu nieelektrolitu stanowi własność wręcz przeciwną do wymienionego właśnie zmniejszenia obniżenia temperatury krzepnięcia w rozcieńczonych roztworach trójskładnikowych.

Teorie efektów zwiększania rozpuszczalności nieelektrolitu pod wpływem dodanego elektrolitu i wysalania

Wpływ dodatku elektrolitu na współczynnik aktywności rozpuszczonego nieelektrolitu był przedmiotem wielu ujęć teoretycznych. Dla roztworów rozcieńczonych przyjęto przedstawianie logarytmu współczynnika aktywności nieelektrolitu (fi) w postaci następującej:¹⁸⁾

$$\lg f_i = k_s C_s + k_i C_i \quad (4)$$

gdzie C_s , C_i oznaczają stężenie molowe elektrolitu i nieelektrolitu w roztworze; k_s i k_i są natomiast pewnymi stałymi, przy czym k_s wiąże się z oddziaływaniem między cząsteczkami nieelektrolitu i jonami, k_i natomiast wyraża oddziaływanie między cząsteczkami nieelektrolitu w roztworze.

Większość teorii i efektów zwiększania rozpuszczalności i wysalania zajmuje się obliczeniem współczynnika k_s . Zależność logarytmu współczynnika aktywności nieelektrolitu od stężeń molowych rozpuszczonych substancji stanowi ograniczenie rozwinięcia tej wielkości w szereg potęgowy do wyrazów liniowych.

Poniżej przedstawiona została krótka charakterystyka dotychczasowych teorii omawianych efektów w celu przedyskutowania ich przydatności do wytlumaczenia zaobserwowanych „antyraultowskich” własności niektórych układów trójskładnikowych.

1. Teorie hydratacyjne

Zmniejszenie rozpuszczalności nieelektrolitu po dodaniu elektrolitu może znaleźć proste wytłumaczenie w tworzeniu hydratów jonowych w roztworze^{14,20,21)}. Dodawane do roztworu jony wiążą ze sobą pewną część cząsteczek wody, wskutek czego cząsteczki nieelektrolitu dysponują mniejszą ilością cząsteczek rozpuszczalnika co sprowadza się efektywnie do zmniejszenia rozpuszczalności. Jednakże liczby hydratacji wyznaczone na zasadzie pomiarów wysalania wypadają różnie w zależności od badanego nieelektrolitu i nie zawsze zgadzają się z wartościami otrzymanymi przy zastosowaniu innych metod¹⁸⁾. Poza tym trudno byłoby na tej zasadzie wytłumaczyć fakty zwiększania rozpuszczalności pod wpływem dodanego elektrolitu, a zatem również własności „antyraultowskie”.

2. Teorie elektrostatyczne

Próbowano wytłumaczyć te efekty^{19,24,25,26)} w oparciu o elektrostatyczną teorię roztworów silnych elektrolitów^{22,23)}. W ujęciu Debye’a¹⁹⁾ zmniejszenie lub zwiększenie rozpuszczalności nieelektrolitu po dodaniu elektrolitu uzależnione jest od zmniejszenia lub zwiększenia stałej dielektrycznej ośrodka po dodaniu nieelektrolitu. Np. stała dielektryczna roztworu wodnego sacharozy jest mniejsza niż wody, co tłumaczy wysalanie sacharozy przez elektrolity.

Natomiast wodne roztwory mocznika²⁸⁾ charakteryzuje stała dielektryczna wyższa niż dla wody, wskutek czego dodatek elektrolitu winien powodować zwiększenie rozpuszczalności, co zostało istotnie stwierdzone^{19,53)}. Teoria Debye’a¹⁹⁾ daje

możność wytłumaczenia własności „antyraultowskich” w układach mocznik — roztwór elektrolitu.

Orientacyjne obliczenie prowadzi do wyniku, że przy stężeniu około 2—3 m/l w roztworze elektrolitu typu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ mogłyby wystąpić po dodaniu mocznika własności „antyraultowskie”, co zgadza się co do rzędu z doświadczeniem. Przy obliczaniu wykorzystano podawaną zależność stałej dielektrycznej roztworu mocznika od jego stężenia²⁸⁾. Teoria Debye'a nie jest w stanie wytłumaczyć zachowania układu sacharoza — roztwór elektrolitu gdzie w rozcieńczonym roztworze następuje wysalanie, w stężonym natomiast obserwuje się zachowanie „antyraultowskie”^{19, 21)}.

Wpływ dodatku nieelektrolitu na stałą dielektryczną ośrodka można uzależnić od jego momentu dipolowego²⁹⁾ i w ten sposób związać bliżej wyniki teorii elektrostatycznej z właściwościami nieelektrolitu. Przy tym znamienne jest, że wzrost momentu dipolowego nieelektrolitu idzie w parze ze wzrastającą skłonnością do zwiększania rozpuszczalności pod wpływem dodawania elektrolitu. Otrzymane z teorii elektrostatycznej wyrażenie na współczynnik aktywności nieelektrolitu podaje zgodny z doświadczeniem rząd wielkości, zwłaszcza dla takich elektrolitów, jak chlorek sodowy czy potasowy.

Teoria elektrostatyczna nie jest jednak w stanie oddać całej różnorodności faktów obserwowanych przy badaniu efektów wysalania i zjawiska odwrotnego. Zasadniczym brakiem tej teorii jest to, że nie uwzględnia ona innego oddziaływania poza elektrostatycznym. W dotychczasowych ujęciach korzystano z rozkładu Boltzmanna. Można oczekiwać, że wyniki omawianej teorii elektrostatycznej ulegną modyfikacji przy zastosowaniu funkcji podziału uwzględniającej objętość własną jonów^{30, 31, 32, 33)}, jak to już zostało osiągnięte przy ujęciu własności termodynamicznych roztworów elektrolitów^{27, 30, 34)}.

Obok scharakteryzowanych wyżej teorii hydratacyjnych i elektrostatycznych próbowano również uwzględnić wpływ sił dyspersyjnych³⁵⁾. Jest to szczególnie ważne przy interpretacji efektów zwiększania rozpuszczalności wywoływanych przez duże jony.

Wymienione wyżej teorie nie są w stanie wytłumaczyć wszystkich znanych przypadków omawianych zjawisk. Taka sama trudność pojawia się przy próbie wytłumaczenia przy pomocy wyżej przytoczonych teorii własności „antyraultowskich”.

Zwrócimy tutaj uwagę na następujące trudności:

1. Zaobserwowane ekstrema w przebiegu prężności pary wodnej nad roztworami trójskładnikowymi²⁾, w okolicy odpowiadającej składowi soli kompleksowych w stanie stałym, byłyby trudne do ujęcia w świetle scharakteryzowanych wyżej teorii. Zasadniczą bowiem ich cechą jest zdecydowana monotoniczność przebiegu opisywanych wielkości, a więc brak możliwości wytłumaczenia takich własności, jak np. obniżania prężności pary wodnej przy wyższym stężeniu mocznika w obszarze „antyraultowskim”²⁾.
2. Zakres stężenia, dla którego opracowane zostały przedstawione teorie, leży znacznie poniżej tych stężeń, w jakich dokonano obserwacji własności „antyraultowskich”. Podane wyniki^{1, 2)} dotyczą częściowo roztworów bardzo stężonych, w których wg przypuszczenia niektórych autorów występują wręcz odmienne zależności od znanych w roztworach rozcieńczonych, tak że prawa tych ostatnich nie mogą zostać uogólnione³⁶⁾.
3. Na podstawie powyższych teorii byłoby trudno wytłumaczyć „antyraultowskie” własności trójskładnikowych roztworów złożonych z samych elektrolitów. Z punktu widzenia dotychczasowych teorii elektrostatycznych możliwość taka nasuwałaby się głównie przez uwzględnienie tzw. asocjacji jonowej Bjerruma³⁷⁾, wg której zbliżone na odpowiednią odległość pary przeciwnie naładowanych jonów traktuje się jako „zasocjowane”. Istnienie par jonowych w stężonych roztworach elektrolitów przyjmują ostatnio niektórzy autorzy przy interpretacji pomiarów współczynnika dyfuzji i przewodnictwa elektrycznego³⁸⁾.

Przytoczone wyżej trudności nie rokuje dużej nadziei na możliwości pełnego wytłumaczenia własności „antyraultowskich” na podstawie współczesnych teorii efektów zwiększania rozpuszczalności przez dodatek elektrolitu i wysalania. Dlatego przedstawiona zostanie poniżej pewna hipoteza robocza, która zdaje się tłumaczyć własności „antyraultowskie” i mogłaby zarazem posłużyć za bazę dla ewentualnego późniejszego ujęcia ilościowego.

Próba wytłumaczenia własności „antyraultowskich”

Roztwory elektrolitów, w których zaobserwowano własności „antyraultowskie”, składają się na ogół z jonów (zwłaszcza kationów) odznaczających się dużą skłonnością do hydratacji³⁹⁾.

Pominąwszy duże odchylenia w wyznaczaniu tzw. liczby hydratacji różnymi metodami^{12, 39)} można łatwo stwierdzić że własności „antyraultowskie” wykazują dopiero tak stężone roztwory, w których woda winna występować praktycznie jedynie w hydratách jonowych, jeżeli założyć całkowitą dysocjację w tych roztworach i zastosować do obliczenia najczęściej podawane liczby hydratacyjne.

Przyjmując koncepcję istnienia dwóch warstw hydratacyjnych^{39, 40)}, z których pierwsza połączona jest bezpośrednio z danym jonom i nie zmniejsza się praktycznie ze wzrostem temperatury, druga natomiast posiada charakter dyfuzyjny i wykazuje znaczną zależność od temperatury, można by powiedzieć, że własności „antyraultowskie” występują w roztworach, w których zawartość wody wystarcza jedynie do utworzenia pierwszej warstwy hydratacyjnej jonów.

Przy wyższych stężeniach elektrolitu możliwe jest zmniejszenie liczby hydratacji^{36, 34)}. Wprowadzamy zatem do roztworu składnik trzeci oddziałujący głównie na hydraty jonowe. Biorąc to pod uwagę i uwzględniając ponadto możliwość łatwego tworzenia związków kompleksowych z jonami przez polarne zasadowe nieelektrolity, można by wystąpienie własności „antyraultowskich” przy wprowadzaniu mocznika wytłumaczyć w następujący sposób: pojawiające się w roztworze elektrolitu cząsteczki mocznika wypierają częściowo z solwatów jonowych cząsteczki wody tworząc w ten sposób solwaty zawierające zarówno cząsteczki wody jak i mocznika.

Możliwość taką potwierdza nie tylko fakt występowania związków kompleksowych w stanie stałym^{4, 2, 5, 8, 9)}, ale również wypieranie wody przez mocznik w stałych hydratách⁴¹⁾, gdzie zmieszanie stałego mocznika ze stałym hydratem doprowadzić może do otrzymania ciekłego roztworu.

Ponadto pozostałe cząsteczki mocznika występują w roztworze w stanie wolnym. Łatwo zrozumieć, że działanie na aktywność wody cząsteczek mocznika wchodzących w skład solwatów jonowych jest przeciwnie działaniu swobodnych cząsteczek mocznika w roztworze. Pierwsze byłoby odpowiedzialne za podwyżkę prężności pary wodnej po dodaniu do roztworu elektrolitu mocznika, drugie natomiast powoduje obniżkę prężności pary wodnej.

Zgodnie z prawem działania mas pierwszy efekt będzie przeważał w roztworach stężonych, gdzie pojawiają się własności „antyraultowskie” drugi natomiast będzie określał głównie zachowanie się roztworów mniej stężonych. W tym przypadku obniżenie prężności pary wodnej po dodaniu mocznika winno być mniejsze niż w przypadku idealnym, ponieważ i tutaj część cząsteczek mocznika wchodzi w skład solwatów.

Jest rzeczą zrozumiałą, że w miarę wzrostu stężenia elektrolitu dojść można do takiego roztworu, w którym wymienione przeciwstawne efekty będą się znosiły. Roztwór ten nie będzie wykazywał po dodaniu mocznika praktycznie zmiany prężności pary, stanowiąc w pewnym sensie graniczne stężenie między obszarem „raoultowskim” i „antyraultowskim” danego układu.

W terminologii Centnerszvera¹³⁾ są to tzw. „roztwory obojętne”. Według powyższej hipotezy należy oczekiwać własności „antyraultowskich” w roztworach elektrolitów wykazujących następujące własności:

- a. możliwe wysokie liczby hydratacyjne składowych jonów,
- b. silne działanie natury przyciągającej między jonami a cząsteczkami nieelektrolitu,
- c. dobrą rozpuszczalność, umożliwiającą przejście od obszaru „raoultowskiego” do „antyraultowskiego”.

Przejście to następuje w tym mniej stężonym roztworze, im silniejsza jest hydratacja jonów i im silniejsze ich oddziaływanie z cząsteczkami nieelektrolitu. Słuszność tego potwierdza fakt, że w roztworze wodnym chlorku wapniowego przejście do obszaru „antyraultowskiego” następuje przy niższym stosunku molowym elektrolitu do wody niż w roztworze azotanu wapniowego. Podobnie zachowują się (jak to wskazuje tablica 1) roztwory chlorków, azotanów magnezu i litu.

Obok różnicy w liczbach hydratacji, różnice między roztworami chlorków i azotanów uwarunkowane być mogą przez specjalną czułość zasadowych polarnych nieelektrolitów na aniony¹⁸⁾, do jakich zalicza się mocznik, a poza tym, jak to zostanie później omówione, przez różny stopień dysocjacji w roztworach stężonych.

Tablica 1. Przybliżone stężenie roztworów „obojętnych” w układach elektrolit-woda-mocznik

Elektrolit	Stężenie elektrolitu w %	Ilość cząsteczek H ₂ O przypadająca na 1 cząsteczkę elektrolitu
Ca(NO ₃) ₂	45	11
CaCl ₂	26,5	17
Mg(NO ₃) ₂	32,5	17
MgCl ₂	22,5	18
LiNO ₃	36	7
LiCl	21	9

Porównanie stężeń roztworów obojętnych azotanów wapnia, magnezu i litu, jak również i roztworów chlorków tych metali, wskazuje, że wyższa liczba hydratacji kationu związana jest przy tym samym anionie z przejściem do obszaru „antyraultowskiego” przy niższym stężeniu. Przedstawiona hipoteza tłumaczy również zaobserwowane ekstrema w przebiegu prężności pary wodnej w obszarze „antyraultowskim”.

Zastępowanie cząsteczek wody przez mocznik nie może następować w sposób nieograniczony. W miarę wzrostu stężenia dalszy dodatek mocznika będzie zwiększał ilość swobodnych cząsteczek nieelektrolitu w roztworze, a co za tym idzie, powodował obniżenie prężności pary wodnej, jak to zaobserwowano w poprzednich badaniach²⁾.

W myśl podanej hipotezy w roztworze wodnym winny istnieć solwaty o zmiennych zawartościach cząsteczek wody i mocznika. Jest zatem zrozumiałe, że układy wykazujące własności „antyraultowskie” mogą tworzyć z mocznikiem sole kompleksowe również w stanie stałym.

Zostało to w pełni potwierdzone w badanych układach, jak to już wyżej zaznaczono. Krańcowo rzecz ujmując, mogłaby istnieć możliwość otrzymania w stanie stałym wszystkich pośrednich związków kompleksowych od czystego hydratu począwszy, a skończywszy na soli nie zawierającej w stanie stałym cząsteczek wody. Zasadniczą przeszkodę mogą stanowić krystalograficzne warunki energetyczne i przestrzenne, jak również trudności w zainicjowaniu krystalizacji danego związku. Pewne doświadczenia potwierdzają taką możliwość^{2, 4)}. Występowanie jednak związków kompleksowych w stanie stałym nie pociąga za sobą konieczności wystąpienia własności „antyraultowskich” w roztworze. Obok wymienionego wyżej wpływu warunków rozpuszczalności i wielkości oddziaływania między jonami i cząsteczkami nieelektrolitu, pewną rolę zdaje się również odgrywać stopień dysocjacji elektrolitu w stężonym roztworze.

Za przykład może posłużyć układ: MgSO₄—H₂O—CO(NH₂)₂. Jest rzeczą znaną, że w układzie tym występują w stanie stałym połączenia kompleksowe^{42, 6, 43)}. Z drugiej strony w roztworze wodnym nie zaobserwowano dotychczas własności „antyraultowskich”¹⁾.

Jeżeli przyjąć, że w stężonych roztworach elektrolitów możliwa jest niecałkowita dysocjacja^{44, 45, 27, 12, 39)}, to fakt, że własności „antyraultowskie” nie występują staje się zrozumiałe przy uwzględnieniu mniejszej hydratacji niedysocjowanych cząsteczek elektrolitu. Dla siarczanu magnezowego konieczne było przyjęcie niecałkowitej dysocjacji w roztworach stężonych dla osiągnięcia zgodności doświadczalnych współczynników aktywności z otrzymanymi ze współczesnej teorii elektrostatycznej³⁰⁾.

Hipoteza niecałkowitej dysocjacji w stężonych roztworach elektrolitów może również posłużyć do wytłumaczenia „antyraultowskich” własności trójskładnikowych roztworów złożonych z wody i elektrolitów^{1, 13)}. Jeżeli bowiem przyjąć, że obok niedysocjowanych cząsteczek elektrolitu istnieć mogą w roztworze również cząsteczki soli podwójnej, charakteryzujące się mniejszą hydratacją niż niedysocjowane cząsteczki składowych elektrolitów czy też jony, to podwyższenie prężności pary wodnej po dodaniu drugiego elektrolitu staje się zrozumiałe. Zmiany stężenia będą pociągały za sobą podobną kolejność efektów, jak to zostało szczegółowo omówione przy interpretacji dodatku mocznika do roztworów elektrolitów.

Fakt, że przejście z obszaru „raoultowskiego” do „antyraultowskiego” w trójskładnikowych roztworach elektrolitów następuje przy wyższych stężeniach^{1, 13)} niż przy dodatku mocznika, tłumaczy się mniejszym prawdopodobieństwem wystę-

powania w roztworach wodnych cząsteczek soli podwójnej. Podobnie jak przy moczniku można by tutaj przypuścić możliwość występowania cząsteczek soli podwójnej w roztworze o większej różnorodności składu niż to ma miejsce w stanie stałym, a problem ich wyodrębniania mógłby tym samym sprowadzać się niekiedy do doboru odpowiednich warunków preparowania.

Warto zaznaczyć, że próbę ilościowego ujęcia zmian współczynnika aktywności elektrolitów w roztworach wodnych przy pomocy hipotezy hydratacyjnej podjął Bjerrum³⁷⁾. Również Centnerszwer i Świerczewska¹³⁾ tłumaczyli zaobserwowane fakty „uwolnieniem części wody związanej w wodzianie” przez wprowadzenie do układu trzeciego składnika.

Doświadczalne dowody istnienia solwatów w roztworach wodnych

Powyższa interpretacja własności „antyraultowskich” układów trójskładnikowych oparta jest na hipotezie występowania w ciekłych roztworach solwatów, w skład których wchodzi obok cząsteczek wody również cząsteczki innego nieelektrolitu, względnie cząsteczki soli podwójnej. O ile w przypadku mocznika przyjęcie istnienia takich połączeń przedstawia zwykłą reakcję kompleksotwórczą, to przyjęcie istnienia w roztworze cząsteczek soli podwójnej wydaje się na pierwszy rzut zbyt śmiałe. Dlatego przytoczone zostaną poniżej argumenty doświadczalne, które usprawiedliwiają w części taką hipotezę.

a) Badania wiskozymetryczne, refraktometryczne, ebulioskopowe i napięcia powierzchniowego

Możliwość wykrycia w roztworze solwatów opiera się często na zasadzie tzw. ciągłych zmian Joba⁴⁶⁾. Orzeka ona, że w wypadku, gdy między składnikami rozpuszczonymi następuje reakcja chemiczna, szereg własności roztworu (lepkość, współczynnik załamania itp.), względnie odchylenia od praw adietywności tych własności, wykazują ze zmianą składu roztworu przebieg, który charakteryzuje występowanie ekstremum. W odpowiednich warunkach doświadczalnych ekstremum to pojawia się przy stosunku molowym składników roztworu odpowiadającym składowi solwatów. W oparciu o tę metodę szereg cząsteczek soli podwójnej w roztworze wykryli Spacu i Popper⁴⁷⁾ badając współczynniki załamania tych roztworów.

Postępując się refrakcją właściwą wymienieni autorzy⁴⁷⁾ wykryli w trójskładnikowym wodnym roztworze chlorku magnezowego i potasowego cząsteczki o składzie karnalitu: KCl · MgCl₂; w trójskładnikowym wodnym roztworze sialmaku i chlorku magnezowego o składzie analogicznym do karnalitu: NH₄Cl · MgCl₂, w układzie KCl — CdCl₂ — H₂O stwierdzili istnienie trzech różnych cząsteczek soli podwójnej: KCl · CdCl₂; 2 KCl · CdCl₂; 3 KCl · CdCl₂ albo inaczej: K(CdCl₃); K₂(CdCl₄); K₃(CdCl₅). Przy pomocy tej samej metody wykryto w trójskładnikowym roztworze chlorku wapniowego i magnezowego cząsteczki soli podwójnej o innym składzie niż znana w tej temperaturze sól podwójna w stanie stałym⁴⁷⁾.

Ostatnio w oparciu o pomiary refrakcji molowej jak również i parachory wykryto⁴⁸⁾ w roztworze wodnym chlorku barowego i mocznika istnienie czterech różnych cząsteczek kompleksowych: 2 BaCl₂ · CO(NH₂)₂; BaCl₂ · CO(NH₂)₂; BaCl₂ · 2 CO(NH₂)₂; BaCl₂ · 4 CO(NH₂)₂.

Lepkość stanowi łatwą do pomiaru własność, która nadaje się szczególnie dobrze do wykrywania cząsteczek solwatów w roztworze. W przypadku wieloskładnikowych roztworów wodnych elektrolitów na szczególną uwagę zasługują prace Tollerta^{49, 50)}.

W oparciu o zasadę ciągłych zmian Joba, Tollert potwierdził wynik Spacu i Poppera⁴⁷⁾ o istnieniu w roztworze wodnym chlorku magnezowego i potasowego cząsteczek o składzie karnalitu⁴⁹⁾: MgCl₂ · KCl. W układzie H₂O — (NH₄)₂SO₄ — ZnSO₄ stwierdzone zostało, głównie metodą wiskozymetryczną, ale również na podstawie pomiarów gęstości⁴⁹⁾, istnienie następujących cząsteczek: 4 ZnSO₄ · (NH₄)₂SO₄; 2 ZnSO₄ · (NH₄)₂SO₄; ZnSO₄ · (NH₄)₂SO₄; ZnSO₄ · 2 (NH₄)₂SO₄, podczas gdy z analizy temperatur wrzenia nasyconych roztworów trójskładnikowych⁵¹⁾ wynikało jedynie występowanie cząsteczek o składzie ZnSO₄ · (NH₄)₂SO₄, co odpowiada znanej w stanie stałym soli podwójnej.

Wymienione wyżej wyniki Tollerta⁴⁹⁾ potwierdzają fakt stwierdzony uprzednio przez Spacu i Poppera⁴⁷⁾, że istniejące w roztworze solwaty mogą wykazywać odmienny skład od połączeń znanych w stanie stałym. Ze zmianą temperatury roztworu skład tych solwatów może ulegać zmianie.

Tollert zastosował także metodę wiskozymetryczną do badania równowagi odwracalnych par soli w roztworach wodnych⁵⁰). Również związki kompleksowe między elektrolitem a nieelektrolitem mogą być badane przez pomiar współczynnika lepkości⁵²). Np. w układzie $\text{BaBr}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ wykryto ostatnio metodą wiskozymetryczną cząsteczki kompleksowe o składach⁴⁸): $2 \text{BaBr}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$; $\text{BaBr}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$; $\text{BaBr}_2 \cdot 2 \text{CO}(\text{NH}_2)_2$; $\text{BaBr}_2 \cdot 4 \text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Wyniki te potwierdzono również w pomiarach konduktometrycznych. Możliwość tworzenia połączeń kompleksowych między mocznikiem a elektrolitem w roztworze przypuszczano również na zasadzie jego działania stabilizującego przy koagulacji roztworów koloidalnych⁵³).

Metoda wiskozymetryczna może służyć również do wykrywania kompleksów cząsteczek organicznych z nieorganicznymi w roztworze wodnym⁵⁴).

Dodać należy, że wspomniane wyżej prace wskazujące na istnienie solwatów w roztworach wodnych przeprowadzane były przy częstokroć kilkakrotnie niższych stężeniach od stężeń stosowanych w naszych badaniach układów „antyraultowskich”. Wydaje się więc, że przyjęcie w tych ostatnich możliwości występowania tego typu połączeń, jak to uczyniono w powyższej hipotezie roboczej, jest tym bardziej uzasadnione.

b) Badania rentgenograficzne i elektronograficzne

Ciekły stan skupienia pod względem swoich własności podobny jest w pewnej mierze z jednej strony do stanu gazowego, z drugiej do stanu stałego. Potwierdzają to zwłaszcza badania rentgenograficzne, które wskazują na istnienie w cieczy krótkodystansowych obszarów uporządkowania. Analiza rentgenowska stężonych roztworów niektórych elektrolitów wykazała wręcz daleko idące podobieństwo między kryształami danego elektrolitu a jego stężonym roztworem wodnym⁵⁵). Podobieństwo takie stwierdzono np. w stężonych roztworach wodnych chlorku litu, bromku litu i bromku rubidu. Również badania elektronograficzne cienkich warstw stężonego wodnego roztworu chlorku cynku wskazują na budowę podobną do stanu krystalicznego⁵⁶).

Wnioski

Z powyższych rozważań wynikają następujące wnioski:

1. Wysunięta hipoteza tłumaczy zaobserwowane efekty „antyraultowskie”, przez powstawanie już w roztworze cząsteczek kompleksowych względnie cząsteczek soli podwójnej. Hipoteza ta wydaje się prawdopodobna wobec przytoczonych wyników doświadczalnych otrzymanych przy badaniu podobnych układów,

2. W ujęciu metody ciągłych zmian Joba⁴⁶) układy „antyraultowskie” mogą stanowić szczególnie dobitny przykład wpływu reakcji chemicznych między składnikami roztworu na jego własności fizyczne. Wskazuje na to szczególnie pokrywanie się składu roztworu odpowiadającego ekstremum w przebiegu prężności pary ze składem znanych w stanie stałym połączeń kompleksowych.

Wykonane badania^{1,2}) stanowią przykład zastosowania metody izopiesticznej do badania solwatacji w roztworach.

3. W świetle współczesnych teorii efektu zwiększania rozpuszczalności nieelektrolitu przez dodatek elektrolitu oraz efektu wysalania nie widać możliwości wytłumaczenia wszystkich zaobserwowanych cech układów „antyraultowskich”. Wydaje się, że teoria tych zjawisk winna uwzględnić chemiczne oddziaływanie między poszczególnymi składnikami trójskładnikowego roztworu, zwłaszcza zaś wpływ dodatku trzeciego składnika na strukturę solwatów. Tak więc układy „antyraultowskie” stwarzają przed teorią tych efektów nowe możliwości pozwalające na przejście do badania roztworów stężonych.

4. Badania własności „antyraultowskich”, jak również zastosowanie innych metod fizykochemicznych do układów wykazujących te własności, może oddać duże usługi przy otrzymywaniu nowych, cennych z technologicznego punktu widzenia soli kompleksowych i podwójnych.

Prof. dr B. Bobrownickiemu, prof. dr Gumińskiemu oraz dyr. doc. dr T. Stobieckiemu dziękujemy za inicjatywę i organizację, a prof. Gumińskiemu za kierownictwo współpracą Katedry Chemii Teoretycznej U. J. z Instytutem Syntezy Chemicznej, Oddział w Tarnowie, oraz za cenne dyskusje i wskazówki.

Otrzymano 2.V.55

Краткое изложение

Рассмотрены современные теории эффектов высаливания и повышения растворимости прибавлением электролита. Поставлена гипотеза, выясняющая замеченные свойства систем, не согласующихся с законом Рауля. Эта гипотеза основана на том, что в растворе принимается существование молекул двойных солей или комплексных ионов. Дан обзор экспериментальных работ, оправдывающих такое предположение.

Summary

Modern theories of salting and salting out effects have been discussed. A hypothesis, explaining the properties of systems with behaviour contradictory to the Raoult law, has been given. The hypothesis is based on the admission of existence in solution of double salt molecules and of complex ions. The survey of experimental work justifying such assumption has been given.

Literatura

1. M. Sarnowski, J. Zygałło, *Przem. Chem.*, **9** (32), 608 (1953); **10** (33), 587 (1954)
2. M. Sarnowski, J. Zygałło, I. Ścieńska, *Przem. Chem.*, **11** (34), (1955); *Roczn. Chemii* (w druku)
3. M. Sarnowski, J. Krawczyk, J. Zygałło, *Przem. Chem.*, **11** (34), 171 (1955)
4. M. Sarnowski, J. Krawczyk, I. Ścieńska *Przem. Chem.*, **11** (34), 228 (1955)
5. W. J. Howells, *J. Chem. Soc.*, (1931), 3208
6. J. Y. Yee, R. O. Davis, S. B. Hendriks, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 570 (1937)
7. Wataru Sakai, *J. Chem. Ind. Jap.*, **43**, 394B (1940)
8. F. de Carli, *Atti R. Acad. Lincei (Roma) Rend.* (6) **15**, 584, 747 (1932)
9. Harno Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **10**, 130 (1935)
10. A. F. Rostkowski, *Ž. Russ. Fiz. Chim. Obszcz.*, **62**, 2055 (1930)
11. P. I. Prochenko, A. G. Bergmann, *Ž. obszcz. Chim.*, **20**, 1365 (1950)
12. G. Kortüm, *Textbook of Electrochemistry*, New York 1951
13. M. Centnerszwer, M. Świerczewska, *Roczn. Chemii*, **17**, 642 (1937)
14. V. Rothmund, *Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung*, Leipzig 1907
15. A. E. Markham, K. A. Kobe, *Chem. Rev.*, **28**, 519 (1941)
16. M. Randall, C. F. Failey, *Chem. Rev.*, **4**, 271 (1927)
17. H. S. Harned, B. B. Owen, *Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, New York 1942
18. F. A. Long, W. F. Mc Devit, *Chem. Rev.*, **51**, 119 (1952)
19. P. Débye, J. Mc Aulay, *Phys. Z.*, **26**, 22 (1925)
20. J. C. Philip, *J. Chem. Soc.*, **91**, 711 (1907)
21. A. Eucken, G. Herzberg, *Z. phys. Chem.*, **195**, 1 (1950)
22. P. Débye, E. Hückel, *Phys. Z.*, **24**, 185 (1923)
23. E. Hückel, *Phys. Z.*, **26**, 93 (1925)
24. P. Débye, *Z. phys. Chem.*, **130**, 55 (1927)
25. Ph. Gross, *Mh. Chem.*, **53**, 445 (1929)
26. I. G. Kirkwood, *Chem. Rev.*, **24**, 233 (1939)
27. H. Falkenhagen, *Elektrolyte*, I Aufl. Leipzig 1932; II Aufl. Leipzig 1953
28. E. A. Harrington, *Phys. Rev.*, **8**, 581 (1916)
29. J. W. Belton, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 653 (1937)
30. M. Eigen, E. Wicke, *Naturwiss.*, **38**, 453 (1951); *J. phys. Chem.*, **58**, 702 (1954); *Z. Elektrochemie*, **57**, 319 (1953)
31. H. Falkenhagen, G. Kelbg, *Z. phys. Chem.*, **202**, 56 (1953); *Ann. Phys.* (6) **11**, 60 (1952)
32. R. Schlögl, *Z. phys. Chem.*, **202**, 379 (1954)
33. E. Schmutzer, *Z. phys. Chem.*, **203**, 292 (1954)
34. E. Wicke, M. Eigen, *Z. Elektrochemie*, **56**, 551 (1952); *Z. Naturforschung*, **8a**, 161 (1953)
35. J. O. M. Bockris, J. Bowler-Reed, J. A. Kitchener, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 184 (1951)
36. M. J. Rice, C. A. Kraus, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **39**, 802 (1953)
37. N. Bjerrum, *Det. Kgl. Danske Vidensk. Selskab. Math. Fysisk.*, **7**, nr 9 (1926); *Erg. Exakt. Naturwiss.*, **6**, 125 (1926); *Z. anorg. Chem.*, **109**, 275 (1920)
38. B. F. Wishaw, R. H. Stokes, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2065 (1954)
39. A. Eucken, *Z. Elektrochemie*, **51**, 6 (1948); *Lehrbuch der chemischen Physik*, Leipzig 1949
40. K. A. Wolf, *Theoretische Chemie*, Leipzig 1942

41. J. Pelouze, *Ann. Chem.*, **44**, 100 (1842)
42. C. W. Whittaker, F. O. Lundstrom, J. H. Shimp, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1975 (1936)
43. Shoichiro Nagai, Minoru Imaoka, *J. Soc. Ind. Jap.*, **45**, 517 (1942)
44. R. W. Gurney, *J. Chem. Phys.*, **6**, 499 (1938)
45. W. Nernst, *Erg. Exact. Naturwiss.*, **6**, 155 (1927); *Z. phys. Chem.*, **135**, 199 (1928)
46. P. Job, *Ann. Chim.*, **9**, 113 (1928)
47. G. Spaću, E. Popper, *Bull. Soc. Sci. Cluj*, **7**, 400 (1933); **8**, 5 (1934); *Z. phys. Chem.*, **B25**, 460 (1934); **B35**, 223 (1937)
48. C. S. Pande, M. P. Bhatnager, *Z. phys. Chem.*, **203**, 369, 375 (1954)

49. H. Tollert, *Z. phys. Chem.*, (A), **180**, 383 (1937); **184**, 150 (1939); **195**, 4 (1950)
50. H. Tollert, J. D'Ans, *Angew. Chem.*, **52**, 472 (1939)
51. E. Cornec, P. Klug, *Bull. Soc. chim. France* (4), **41**, 1009 (1927)
52. W. A. Plotnikow, P. S. Fischer, W. P. Bambanov, *AN USSR, Zap. Inst. Chim.*, **2**, 211 (1935)
53. B. Jirgensons, *Kolloid. Ztg.*, **51**, 290 (1930)
54. N. A. Pushin, Z. Miler, *Bull. Soc. Chim. Belgrade*, **19**, 253 (1954)
55. J. Beck, *Phys. Z.*, **40**, 474 (1939)
56. Shigeto Yamaguchi, *Sci. Pap. I. Phys. Chem. Res.*, **38**, 12 (1940)

Badania zjawisk dyfuzyjnych na substancjach porowatych w zakresie wyższych ciśnień

J. Dubik

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki Śląskiej

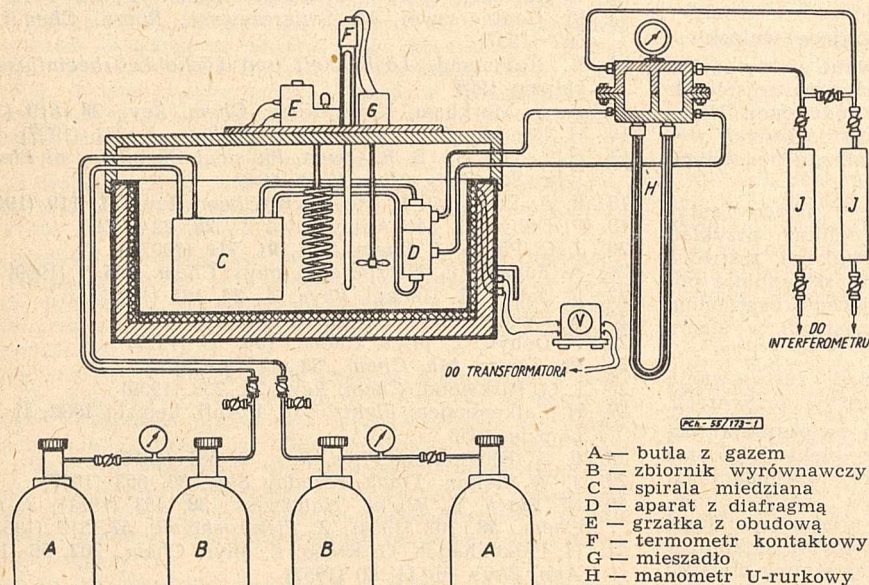
542.63

Dla uzyskania pełnej charakterystyki kontaktów porowatych w szerszym zakresie ciśnień oraz temperatur niż w badaniach Wicke, zaprojektowano i zbudowano odpowiednią aparaturę. Przeprowadzono kilka serii pomiarów współczynników dyfuzji gazów dla filtru G3 w zakresie ciśnień do 15 atm. Uzyskana krzywa $D = \varphi(P)$ pozwala stwierdzić przejście dyfuzji według prawa Ficka w dyfuzję odbywającą się wg prawa Volmera.

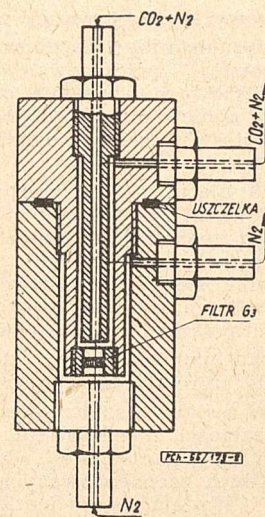
W ramach prac nad badaniem zjawisk dyfuzyjnych w katalizie niejednorodnej wykonano w Instytucie Syntezy Chemicznej, Oddział w Oświęcimiu, szereg pomiarów współczynnika dyfuzji gazów na substancjach porowatych.

Pomiary prowadzono pod różnymi ciśnieniami w temperaturze pokojowej. Pierwsze stadium tych prac obejmowało zbadanie dyfuzji na filtrze G3 (znakowanie firmy Jena) i ustalenie jej przebiegu, w zakresie ciśnień od 2 do 15 atm. Zjawiska te w zakresie ciśnień mniejszych od atmosferycznego opracował Wicke¹⁾ w latach czterdziestych bieżącego stulecia.

stopnie sprawdzili eksperymentalnie wpływ struktury porowatej katalizatorów na selektywność ich działania. Nic więc dziwnego, że zjawiska dyfuzyjne stały się przedmiotem intensywnych badań. Opracowano cały szereg nowych metod pomiaru dyfuzji. Na wyróżnienie zasługują aparaty Hoogschagena⁷⁾ oparte na metodzie grawimetrycznej i wolumetrycznej oraz aparat Deumana dla pomiarów za pomocą par dwusiarczku węgla⁸⁾. Wymienione aparaty pozwalają otrzymać podstawowe dane konieczne do scharakteryzowania makrostruktury substancji porowatych.



Rys. 1. Schemat aparatu do pomiarów dyfuzyjnych w obszarze dużych ciśnień



Rys. 2. Szkielet aparatu z diafragmą

Pomiary wykonane na specjalnej aparaturze szklanej wykazały, że w zakresie ciśnień od 1/7 do 1 atm w porach membrany wykonanej z filtru G3 zachodzi dyfuzja normalna. Udział dyfuzji powierzchniowej (tzw. dyfuzji Volmera) nie dawał się uchwycić nawet jakościowo. Teoretycznym ujęciem zjawiska dyfuzji gazów przez filtry porowate zajęło się wielu uczonych²⁾.

Praktyka lat ostatnich wykazała, że prace nad dyfuzją, które do niedawna miały charakter raczej teoretyczny, mogą znaleźć szerokie zastosowanie w bezpośrednim badaniu zjawisk niektórych typów katalizy niejednorodnej.

Zagadnienie to nabiera szczególnej wagi od czasu, gdy Boreskow i jego szkoła¹⁰⁾ przewidzieli teoretycznie, a na-

Przeniesienie uzyskanych danych do warunków reakcji wymaga jednak zawsze dodatkowych uproszczeń i założeń. Dlatego na podkreślenie zasługuje ciekawa metoda B. A. Rojtera³⁾ polegająca na bezpośrednim śledzeniu wpływu dyfuzji na kinetykę reakcji katalitycznych. Pozwala ona określić w warunkach reakcji tak podstawowe wielkości, jak efektywny współczynnik dyfuzji, stopień wykorzystania wewnętrznej powierzchni kontaktu, a nawet rząd reakcji. Niestety trudno byłoby zastosować tę metodę do badania reakcji bardziej skomplikowanych, gdzie jak np. w syntezie Fischera-Tropscha obok reagentów gazowych występują i ciecze. Drugą wadą tej metody, jak zresztą i poprzednich, jest trudność przystosowania ich do zakresu wyższych ciśnień. Dlatego w literaturze

brak bezpośrednich danych odnośnie zjawisk dyfuzyjnych dla ciśnień wyższych od 1 atm. Wyniki publikowane na ten temat oparte były na pomiarach pośrednich. Określano mianowicie wielkość dyfuzji poprzez pomiary wpływu wielkości ziarna na aktywność kontaktu albo wykreślając zależność stałej szybkości reakcji od temperatury.

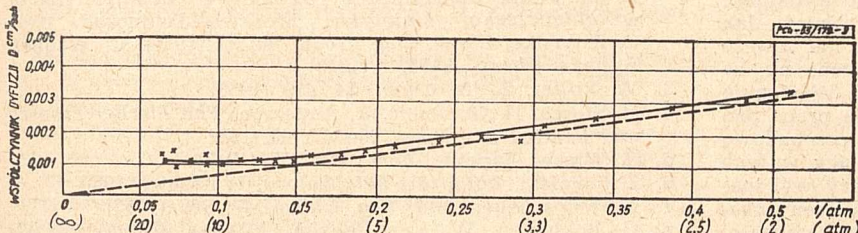
Szereg autorów, a między innymi Bokhoven i Van Raayen⁹⁾ obliczają teoretyczne wartości współczynników dyfuzji efektywnej dla wyższych ciśnień opierając się na danych uzyskanych przy ciśnieniu normalnym. Zarówno jednak pomiary pośrednie jak i obliczenia teoretyczne wymagają dodatkowych upraszczających założeń. Stąd wyniki otrzymane mają charakter raczej przybliżony. Szczególnie trudno jest ustalić udział dyfuzji powierzchniowej w ogólnym transporcie reagentów do wewnętrznej powierzchni katalizatorów porowatych.

Metodyka pomiarów

Instytut Syntezy Chemicznej prowadząc badania nad średnio ciśnieniową syntezą Fischera-Tropscha skierował główny nacisk na zbadanie zjawisk dyfuzyjnych w zakresie ciśnień od 3 do 15 atm. Jak wspomniano wyżej, pierwsze prace objęły standartowy filtr G3, dla którego wielkości współczynnika dyfuzji gazów w zakresie ciśnień mniejszych od 1 atm. są znane. Pomiary wykonano na specjalnie do tych celów skonstruowanym aparacie metalowym. Aparat budowano tak, by zmniejszyć do minimum przekroje przewodów gazowych. Użyto w tym celu rurki o przekroju wewnętrznym 1 mm². Gaz po wyjściu ze zbiorników wyrównawczych wprowadzany jest do termostatu, gdzie znajduje się spirala miedziana i aparat zawierający próbkę badanej substancji porowatej.

Po przejściu przez spiralę gaz osiąga stałą temperaturę równą temperaturze cieczy w termostacie. Termostat projektowany jest dla zakresu temperatur od 20 do 220°C. Umieszczona przy wewnętrznej jego ścianie spirala grzejna może dostarczać zmiennych ilości ciepła w zależności od każdorazowego nastawiania transformatora. Dla uniknięcia większych wahań temperatury wprowadzono dodatkowo obok spirali grzałkę elektryczną połączoną za pośrednictwem urządzenia samowylączającego z termometrem kontaktowym (rys. 1).

Zasada działania polega na tym, że do aparatu zawierającego filtr w formie diafragmy wprowadza się czysty azot oraz



Rys. 3. Zależność współczynnika dyfuzji od ciśnienia dla filtru G 3

jego mieszaninę z gazem, którego współczynnik chcemy mierzyć. W naszym wypadku używaliśmy CO_2 . Oba media znajdują się po przeciwnych stronach porowatej diafragmy (rys. 2).

W czasie pomiaru ciśnienie musi być stałe i z obu stron jednakowe. Aby to osiągnąć wprowadzano oba gazy przed pomiarem do dwóch dużych zbiorników, gdzie dokładnie wyrównywano ciśnienia. Analizy gazów prowadzone były w sposób ciągły na interferometrze. Różnicę ciśnień z obu stron diafragmy kontrolowano posługując się odporną na ciśnienie U-rurką z pleksiglasu. Wyniki pomiarów filtrów G3 podano na wykresie (rys. 3) w postaci krzywej ciągłej. Krzywa przerywana przedstawia wartości, jakie dotychczas otrzymał Wicke, stosując ekstrapolację z danych dla ciśnień niższych. Z wykresu wynika, że charakter dyfuzji w obszarze 4–10 atm ulega dość wyraźnej zmianie. Ilość gazu dyfundującego przez filtr porowaty staje się prawie niezależna od ciśnienia.

Dyskusja wyników

Aby wyjaśnić ten kształt krzywej trzeba uwzględnić istnienie w substancjach porowatych trzech równoległych rodzajów dyfuzji:

1. Dyfuzja normalna, zwana dyfuzją Ficka

Współczynnik dyfuzji normalnej (D_n) jest proporcjonalny do iloczynu z średniej szybkości cząsteczek gazu dyfundującego i ich średniej drogi swobodnej.

$$D_n = \lambda \cdot u \quad (1)$$

gdzie λ = średnia droga swobodna

u = średnia kwadratowa w szybkości ruchu cząstek¹⁾).

2. Dyfuzja Knudsena

Ma ona miejsce w wypadku, gdy średnica por substancji stałej jest mniejsza od średniej drogi swobodnej cząsteczki. Zderzenia wzajemne między cząsteczkami ustępują wtedy miejsca uderzeniom o ściankę poru.

3. Dyfuzja Volmera tzw. dyfuzja powierzchniowa

Zachodzi na substancjach porowatych o silnie rozwiniętej powierzchni. Ruch cząsteczek odbywa się w warstwie zaadsorbowanej.

Zależność tych poszczególnych typów dyfuzji od ciśnienia i temperatury charakteryzuje tabelka 1.

Tabela 1

Zależność dyfuzji Ficka, Knudsen'a i Volmera od ciśnienia
i temperatury ⁵⁾

	Dyfuzja Ficka	Dyfuzja Knudsen	Dyfuzja Volmera
Zależność od ciśnienia P	$\sim 1/P$	$\sim \text{const}$	$\sim \text{const}$
Zależność od temperatury T	$\sim T^{1,75}$	$\sim T^{0,5}$	$\sim e^{\frac{Q - E_s}{RT}}$

gdzie e = zasada logarytmów naturalnych,

Q = ciepło adsorpcji,

E_s = energia aktywacji ruchu cząsteczek w warstwie zaadsorbowanej.

Z tabeli wynika, że jedyną dyfuzją normalną jest funkcja ciśnienia. Zmianę kierunku krzywej na wykresie możemy więc tłumaczyć bądź wpływem dyfuzji Knudsen, bądź obecnością dyfuzji volmerowskiej. W miarę wzrostu ciśnienia skróceniu ulega średnia droga swobodna cząstek, a co za tym idzie dyfuzja Knudsen powinna przejść w dyfuzję normalną w momencie, gdy średnica pory będzie mniejsza od drogi swobodnej cząsteczki w fazie gazowej. Dlatego, uwzględniając obecność obu wymienionych rodzajów, dyfuzji, możemy przewidzieć, że w obszarze małych ciśnień wystąpi przewaga dyfuzji Knudsen, podczas gdy ciśnienie zwiększone sprzyjać będzie dyfuzji normalnej. Obecność dyfuzji Knudsen na filtrze G3 przy ciśnieniu niższym od 0,2 atm została rzeczywiście stwierdzona przez Wicke. Ekstrapolując

uzyskaną krzywą do ciśnień wyższych pominać na ewentualną obecność dyfuzji powierzchniowej (linia przerywana na wykresie).

Pomiary wykonane w ISChem w zakresie większych ciśnień wskazują jednak, że charakter dyfuzji zmienia się wyraźnie powyżej 4 atm. Tę zmianę można wytłumaczyć jedynie przez istnienie dyfuzji powierzchniowej typu Volmera. W sposób poglądowy udział dyfuzji powierzchniowej w ogólnym transporcie gazu wewnątrz por katalizatora ujmuje wzór Damköhlera⁹:

$$\frac{\partial (N_g + N_a)}{\partial t} = D_g \frac{\partial^2 N_g}{\partial x^2} + D_v \frac{\partial^2 N_a}{\partial x^2} \quad (2)$$

gdzie N_g i N_a — ilości cząsteczek przypadające na 1 cm długości por w fazie gazowej i w warstwie zaadsorbowanej.

D_g — współczynnik dyfuzji w fazie gazowej

D_v — " " Volmera

x — odległość od wylotu pory

Ponieważ

$$\frac{N_a}{N_g} = A \quad (3)$$

gdzie: A — współczynnik adsorpcji, więc możemy napisać:

$$\frac{\partial(N_g + AN_g)}{\partial t} = D_g \frac{\partial^2 N_g}{\partial x^2} + D_v \frac{\partial^2 AN_g}{\partial x^2} \quad (4)$$

zakładając, że A jest niezależne od x otrzymamy:

$$\frac{\partial N_g}{\partial t} = \frac{D_g + AD_v}{1 + A} \cdot \frac{\partial^2 N_g}{\partial x^2} \quad (5)$$

Równanie powyższe ujmuje zależność szybkości dyfuzji od współczynnika dyfuzji w fazie gazowej (D_g) i w warstwie adsorpcyjnej (D_v). Forma ta jest wygodniejsza od równania 2 ponieważ nie zawiera kłopotliwej do oznaczenia ilości cząsteczek w warstwie zaadsorbowanej.

Równanie 5 można napisać w formie skróconej:

$$\frac{\partial N_g}{\partial t} = D_{ef} \cdot \frac{\partial^2 N_g}{\partial x^2} \quad (6)$$

gdzie $D_{ef} = \frac{D_g + AD_v}{1 + A}$ = współczynnik dyfuzji efektywnej.

Aby wyjaśnić przebieg krzywej na wykresie (rys. 3) należy zbadać zmiany D_{ef} w zakresie wyższych ciśnień.

Przy wysokim ciśnieniu, jak już zaznaczono, transport w fazie gazowej będzie hamowany na skutek zbyt częstych zderzeń (krótka droga swobodna). W związku z tym D_g osiągnie małą wartość i równanie ostatnie będziemy mogli uprościć przyjmując:

$$D_{ef} = \frac{A}{1 + A} \cdot D_v \quad (7)$$

o ile oczywiście A nie będzie zbyt małe.

W praktyce jednak dla większości substancji o silnie rozwinętej powierzchni wewnętrznej współczynnik adsorpcji A jest wielokrotnie większy od jedności, tak że bez obawy większego błędu możemy przyjąć:

$$D_{ef} = D_v \quad (8)$$

dla dużych ciśnień i odpowiednio dużych wartości współczynnika A .

Jak zaznaczono w tabelce D_v nie zależy od ciśnienia, a więc dolny odcinek krzywej z wykresu na rys. 3 odpowiadałby najlepiej warunkom równania (8).

Sprzyja temu zresztą wzrost ilości cząsteczek w warstwie adsorpcyjnej spowodowany przez zwiększone ciśnienie.

W obszarze stosowanych przez nas ciśnień wartość współczynnika dyfuzji normalnej jest już tak mała (mniejsza od 10^{-4}), że wartość efektywnego współczynnika dyfuzji jest wyraźnie większa od wartości, której można by oczekiwać stosując jedynie prawa dyfuzji normalnej. Ma to pewne znaczenie przy ustalaniu czynników zmniejszających wydajność niektórych katalizatorów w zakresie wyższych ciśnień. Jak się okazuje, winę za złą pracę takich kontaktów nie zawsze ponosi dyfuzja, działają tu i inne czynniki związane np. ze zmianą charakteru czynnej powierzchni kontaktu. Występuje to wyraźnie na kontakcie kobaltowym, którego zła praca pod zwiększonym ciśnieniem daje się wytłumaczyć przebudową aktywnej powierzchni dokonywaną przez powstający w tych warunkach karbonyl kobaltu. Oczywiście pomiary wykonane na filtrze G3 nie mogą stanowić wskazówki dla oceny charakteru zjawisk dyfuzyjnych na szeregu różnych katalizatorów. Można jednak przyjąć za zupełnie usprawiedliwione przypuszczenie, że przy kontaktach, których średnice por są tego samego rzędu lub mniejsze, zjawisko dyfuzji powierzchniowej Volmera powinno wystąpić jeszcze wyraźniej. Katalizatory

stosowane do syntezy Fischera-Tropscha spełniają właśnie ten warunek.

Następny etap badań dyfuzyjnych obejmie szereg kontaktów żelazowych i kobaltowych. Dane otrzymane tą drogą pozwolą uchwycić ilościowo wpływ dyfuzji na pracę kontaktów w syntezie Fischera-Tropscha. Otrzymano 4.IV.55

Краткое изложение

Дан проект и построена соответственная аппаратура целью полной характеристики пористых контактов в более широких пределах температур и давлений чем в исследовательских работах Викэ. Проведено несколько серий измерений коэффициентов диффузии газов для фильтра G3 в пределах давлений до 15 атм. На основании полученной кривой $D = \varphi(P)$ можно констатировать, что диффузия, протекающая согласно закону Фика, переходит в диффузию, протекающую согласно закону Вольмера.

Summary

An apparatus has been designed which permits obtaining full characteristics of porous catalysts in the range of pressures and of temperatures wider than in the investigation of Wicke. Some series of measurements of diffusion coefficient of gases for the filter G3 in the range of pressures up to 15 atm have been carried out. The course of the curve for the relation $D = \varphi(P)$ indicates that the diffusion after Fick's law passes over into diffusion according to the law of Volmer.

Literatura

1. E. Wicke, *Kolloid-Z.*, **86**, 170 (1939); **93**, 129 (1940); E. Wicke, R. Kallenbach, *Kolloid-Z.*, **97**, 135 (1941)
2. E. Manegold, M. Solft, *Kolloid-Z.*, **82**, 148 (1938); **89**, 36 (1939); A. Dobrowsky, *Kolloid-Z.*, **126**, 1 (1925); T. Heumann, *Z. phys. Chem.*, **201**, 168 (1952); P. Deisel, R. Wilhelm, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1219 (1953); B. Lubow, *Dokl. AN SSSR*, **66**, 1117 (1949); L. Andrusow, *Z. phys. Chem.*, **199**, 314, 330 (1952); D. A. G. Bruggeman, *Ann. phys.*, **24**, 636 (1935); E. W. Thiele, *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 916 (1939); G. M. Schwab, *Handbuch der Katalyse*, Wien 1943; D. Ja. Frank-Kamienieckij, *Дифузия и теплопередача в химической кинетике*, Москва—Ленинград 1947; C. R. Wilke, *Chem. Eng. Progr.*, **46**, 95 (1950); C. Wagner, *Z. phys. Chem.*, **A193**, 1 (1943)
3. W. Rojter, *Z. fiz. Chim.*, **24**, 459 (1950)
4. H. Storch, H. Golumbic, R. Anderson, *The Fischer-Tropsch and Related Syntheses*, New York 1951
5. E. Wicke, *Angew. Chem.*, **B19**, 57 (1947)
6. Z. Sokalski, *Kataliza i katalizatory*, Warszawa 1950
7. J. Hoogschagen, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 906 (1955)
8. C. Bokhoven, W. Van Raayen, *J. phys. Chem.*, **58**, 471 (1954)
9. G. Damköhler, *Z. phys. Chem.*, **193**, 20 (1943)
10. E. G. Boreskow, W. A. Dzisko, M. S. Borysowa, *Z. fiz. Chim.*, **28**, 1055 (1954)

Wpływ własności fizykochemicznych nośnika na aktywność kontaktów żelaznych do syntezy węglowodorów metodą Fischera-Tropscha

J. Berak

665.582.1.092.57:66.097.5

Katedra Chemii Fizycznej Politechniki Śląskiej

Wykazano wpływ fizykochemicznych własności nośników na aktywność kontaktów żelaznych. Z przeprowadzonych badań wynika, że stopień rozdrobnienia nośnika wyrażony przez zawartość substancji koloidalnych oraz zdolności peptyzacyjne nośnika posiadają wpływ na aktywność kontaktu. Badano zmiany w czasie aktywności kontaktów zredukowanych wodorem i gazem wodnym. Charakter krzywych wyrażających zależności aktywności kontaktu od własności fizykochemicznych nośnika dla obu sposobów redukcji jest podobny.

Wpływ nośnika na aktywność kontaktu oraz własności produktów uzyskiwanych w procesie Fischera-Tropscha był wielokrotnie badany¹⁻¹¹). Z przeprowadzonych prac wynika, iż rola i znaczenie stosowanej w charakterze nośnika krzemionki jest problemem zasadniczej wagi. Zależnie od swych własności fizykochemicznych krzemionka wpływa wybitnie na charakter czynnej katalitycznej powierzchni kontaktu, warunkując tym samym jego aktywność selektywność oraz okres życia.

Praca niniejsza, stanowiąca fragment obszerniejszych badań, prowadzonych pod kierunkiem prof. dr Z. Sokalskiego w ramach pracy kandydackiej pt. „Studia doświadczalne nad kontaktami żelaznymi do syntezy węglowodorów metodą Fischera-Tropscha” omawia wpływ stopnia dyspersji ziem okrzemkowych i krzemionkowych typu opalowego¹²) na aktywność kontaktu żelaznego.

Według jednych danych z literatury⁸) między aktywnością kontaktu a wymiarem cząstek nośnika brak jest jakiegokol-

Tabela I. Skład chemiczny krzemionek

Lp.	Składniki	Zawartość procentowa w ziemiach krzemionkowych:				
		krajowej			„Kissatibi“	„Schwarzheide“
		I	II	III		
1	SiO ₂	92,28	90,10	90,57	91,22	89,47
2	Fe ₂ O ₃	0,96	1,81	1,28	0,73	7,11
3	Al ₂ O ₃	3,37	4,86	4,72	1,65	7,11
4	CaO	0,38	0,49	0,60	3,11	0,62
5	MgO	ślady	ślady	ślady	0,42	0,05
6	Straty praż.	2,21	2,40	2,51	2,01	2,91
	Suma	99,20	99,66	99,68	99,14	100,16

identycznej z temperaturą reakcji. Jako medium redukujące go używano w jednym przypadku wodoru elektrolitycznego, w drugim gazu syntezowego o średnim składzie: 7,5% — CO₂, 0,4% — O₂, 38% — CO, 44% — H₂, 3% — CH₄.

W wypadku redukcji wodorem stosowano przepływy 400 l/h/9 g Fe oraz czas redukcji 6 godzin. Redukcję gazem syntezy prowadzono przez 3 godziny przy przepływie 200 l/h/9 g Fe. Podane warunki redukcji uznano po wielu doświadczeniach jako optymalne dla danego typu kontaktu i danych warunków pracy. Używając krzemionki o różnej zawartości ciał koloidalnych wykonano szereg doświadczeń, których wyniki dla 5 nośników zebrane są w tabeli IV i V. Z przytoczonych danych widać, że najaktywniejszy jest kontakt osadzony na krzemionce krajowej o zawartości 35% ciał koloidalnych. Krzemionki polskie o mniejszej zawartości ciał koloidalnych dają kontakty o mniejszej aktywności. Pośrednie miejsce zajmuje kontakt osadzony na krzemionce „Kissatibi“.

Tabela II. Własności fizyczne i fizykochemiczne krzemionek

Lp.	Oznaczenia ¹⁾	krajowa ziemia			ziemia „Kissatibi“	ziemia „Schwarzheide“
		I	II	III		
1	Ciężar nasypowy g/l	194	242	260	120	95,8
2	Liczba torowa	powyżej norm dla kontaktu Co-ThO ₂	1 kropla (Ia)		powyżej norm dla kontaktu Co-ThO ₂	3 krople (Ib)
3	„ peptyzacji		5,7	5,3		24,2
4	Zawartość ciał koloid. w %	35	18	15	37	7,3
5	Powierzchnia własna w m ² /g	40	35	35	24	17

wiek związku. Inne źródła⁹⁾ wskazują natomiast — zupełnie zresztą ogólnikowo — że związek taki istnieje. Wszystkie te dane wymagają praktycznego wyjaśnienia, tym bardziej, że wnioski z literatury odnoszą się wyłącznie do ziem okrzemkowych pochodzenia organicznego. Otrzymane przez nas wyniki przemawiają za słusznością poglądu odnośnie zależności między wielkością cząstek krzemionki a aktywnością kontaktu.

Badania przeprowadzano na strąceniowym kontakcie żelaznym o następującym składzie ogólnym: 100 Fe — 25 Cu — 125 SiO₂ — 2 K₂CO₃.

Jako nośników używano polskiej krzemionki uszlachetnionej przez trawienie rozcieńczonym kwasem azotowym¹¹⁾ (z której wyodrębniono trzy frakcje drogą szlamowania), okrzemkowej ziemi radzieckiej „Kissatibi“ oraz okrzemkowej ziemi niemieckiej „Schwarzheide“.

Jako charakterystyczną wielkość określającą własności nośnika przyjęto zawartość ciał koloidalnych oraz jego zdolność peptyzacyjną. Procentową zawartość ciał koloidalnych¹¹⁾ określano przez analizę sedymentacyjną wg Casagrande¹³⁾.

Skład chemiczny stosowanych krzemionek podaje tabela I, a własności fizyczne i fizykochemiczne tabela II.

Własności fizyczne sporządzonych kontaktów podaje tabela III. Kontakty redukowano w rurze syntezowej w temp. 220°C

Tabela III. Własności fizyczne kontaktów

Lp.	Oznaczenia ¹⁾	Kontakty					Uwagi
		A	B	C	D	E	
1	Wilgoć w %	15	16	15	13	15	Rodzaj nośnika używanego przy sporządzaniu poszczególnych kontaktów podaje tabela IV
2	Ciężar nasypowy w g/l	422	376	450	452	350	
3	Ścieralność w %	3,96	3,26	3,31	2,97	3,40	
4	Porowatość w %	71,9	69,4	70,8	69,2	70,2	
5	Powierzchnia własna w m ² /g:						
	a) przed redukcją	159	148	160	158	159	
	b) po redukcji	63	60	70	55	58	

Tabela IV. Charakterystyka pracy kontaktów osadzonych na różnych nośnikach. Kontakty redukowano wodorem w temperaturze 220° w ciągu 6 godzin przy przepływie wodoru 400 l/h/9 g Fe

Lp.	Czas pracy w godzinach	Średni % kontrakcji					Średni % konwersji CO					Wydajność w g/Nm ³ gazu				
		A	B	C	D	E	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
1	0—100	34	29	30	29	26	89	85	85	85	71	106	92	93	90	80
2	100—200	35	32	30	30	21	90	87	84	86	60	108	96	91	92	69
3	200—300	33	31	31	31	14	87	85	85	85	60	102	92	93	92	60
4	300—400	30	31	28	27	—	85	86	75	70	—	93	93	85	80	—
5	400—500	30	29	25	26	—	80	84	70	70	—	92	85	79	78	—

Uwaga: A — kontakt osadzony na krzemionce krajowej o zaw. 35% ciał koloidalnych

B — „ „ „ „ nośniku „Kissatibi“ „ „ 37% „ „

C — „ „ „ „ krzemionce krajowej „ „ 18% „ „

D — „ „ „ „ „ „ 15% „ „

E — „ „ „ „ „ „ nośniku „Schwarzheide“ o „ 7,3 „ „

Tabela V. Charakterystyka pracy kontaktów osadzonych na różnych nośnikach. Kontakty redukowane gazem syntezowym w temperaturze 220° przez 3 godziny przy przepływie gazu 200 l/h/9 g Fe

Lp.	Czas pracy w godzinach	Średni procent kontrakcji					Średni procent konwersji CO					Wydajność w g/Nm ³ gazu				
		A	B	C	D	E	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
1	0—100	38	30	31	30	25	93	86	84	85	79	113	93	93	95	70
2	100—200	39	34	33	32	20	95	89	86	85	70	115	108	91	96	65
3	200—300	32	32	30	29	18	89	90	83	84	65	102	100	96	89	60
4	300—400	32	30	30	31	—	85	89	81	83	—	99	95	94	90	—
5	400—500	30	29	28	30	—	85	80	79	76	—	97	90	87	89	—

U w a g a: Oznaczenia jak w tabeli IV

Tabela VI. Zdolność peptyzacyjna ziem krzemionkowych

Lp.	Nośnik	Procentowa zawartość ciał koloidalnych	Zdolność peptyzacyjna jako procent SiO ₂ w przesączu
1	Krajowy	35	4,35
2	„	18	2,48
3	„	15	2,39
4	„Kissatibi“	37	3,04
5	„Schwarzheide“	7,3	1,95

tibi“, a najgorsze wyniki dają kontakty osadzone na nośniku „Schwarzheide“.

Redukcja gazem syntezowym prowadzi do nieco lepszych wyników przy zachowaniu tej samej kolejności w aktywności kontaktu.

Ponieważ, jak widać z tabel II i III, trudno byłoby tłumaczyć wyższą aktywność kontaktów osadzonych na ziemiach krzemionkowych o wysokiej dyspersji, przez zwiększenie powierzchni własnej katalizatora, wyłoniła się koncepcja przypisania lepszego działania katalitycznego specyficznej aktywacji rozdrobnionej krzemionki przez alkalia. Aktywacja ta polegałaby na ułatwionym w przypadku rozdrobnionego nośnika powstawaniu krzemianu sodowego w pierwszej fazie mokrej obróbki kontaktu. Nagryzanie krzemionki przez al-

kalia miałyby stworzyć dogodniejsze warunki do osadzania się wodorotlenków metali wchodzących w skład katalizatora. Z badań Craxforda¹⁴⁾ wynika, że w przypadku kontaktu kobaltowego stosowanie takich warunków sporządzania katali-

Tabela VII. Zależność między aktywnością kontaktów a iloczynem ze zdolności peptyzacyjnej i zawartości ciał koloidalnych nośnika

Lp.	Nośnik	Procentowa zawartość ciał koloid. (a)	Zdolność peptyzacji (b)	Ilo-czyn (a,b)	Średnia wydajność przy redukcji	
					H ₂	Gazem synt.
1	Krajowy	35	4,35	152,2	105,3	110,0
2	„Kissatibi“	37	3,04	112,4	93,3	100,3
3	Krajowy	18	2,48	44,6	92,3	93,3
4	„	15	2,39	35,8	91,3	93,3
5	„Schwarzheide“	7,3	1,95	14,3	69,6	65,0

zatora, w których powstaje krzemian kobaltowy, utrudnia jego redukcję, ale także poważnie zwiększa aktywność. Największą zdolność peptyzacyjną pod wpływem działania alkaliów wykazują (jak to widać z tabeli VI) krzemionki o najwyższym stopniu dyspersji. Określenie tej zdolności peptyza-

Tabela VIII. Własności fizyczne kontaktów osadzonych na nośnikach poddanych obróbce termoalkalicznej

Lp.	Oznaczenia	Kontakt					Uwagi
		A	B	C	D	E	
1	Wilgotność w %	14	12	14	13	11,5	Rodzaj nośnika przy poszczególnych kontaktach jak w tablicy IV
2	Ciężar nasypowy w g/l	415	360	430	432	368	
3	Ścieralność w %	2,64	3,76	2,07	2,03	4,29	
4	Porowatość w %	65,5	68	69,2	68,8	65,5	
5	Powierzchnia własna w m ² /g						
	a) przed redukcją	165	169	171	168	160	
	b) po redukcji	43	39	35	34	40	

Tablica IX. Charakterystyka pracy kontaktów osadzonych na różnych nośnikach poddanych wstępnie termoalkalicznej obróbce. Kontakty redukowano wodorem w temperaturze 220° w ciągu 6 godzin przy przepływie wodoru 400 l/h/9 g Fe

Lp.	Czas pracy w godzinach	Średni procent kontrakcji					Średni procent konwersji CO					Wydajność g/Nm ³ gazu				
		A	B	C	D	E	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
1	0—100	18	16	11	12	17	41	40	39	40	33	57	63	45	46	55
2	100—200	19	16	19	14	17	43	47	50	39	30	63	58	55	48	50
3	200—300	20	18	18	17	—	42	52	50	45	—	60	54	60	60	—
4	300—400	14	16	20	16	—	35	48	49	44	—	51	54	55	50	—
5	400—500	15	15	19	18	—	37	47	48	42	—	49	50	56	57	—

U w a g a: Oznaczenia jak w tabeli IV

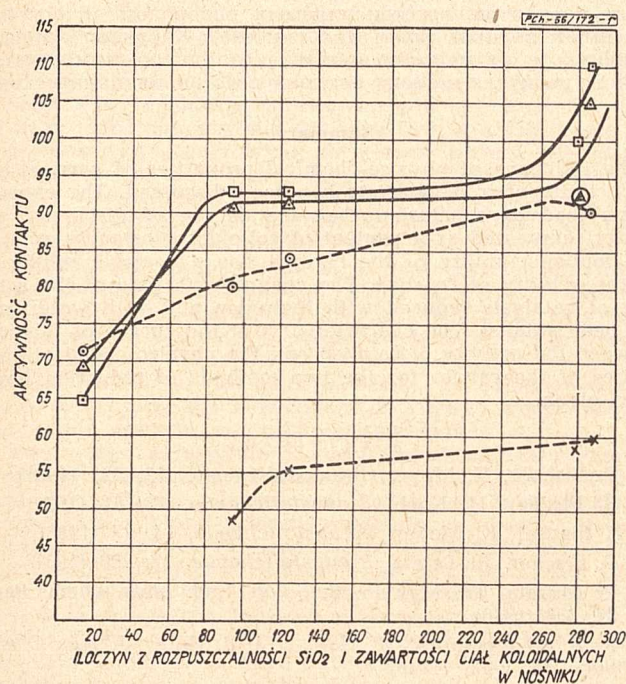
Tabela X. Charakterystyka pracy kontaktów na różnych nośnikach poddanych wstępnie termoalkalicznej obróbce. Kontakty redukowano gazem syntezowym w temperaturze 220° w ciągu 3 godzin przy przepływie gazu 200 l/h/9 g Fe

Lp.	Czas pracy w godzinach	Średni procent kontrakcji					Średni procent konwersji CO					Wydajność w g/Nm ³ gazu				
		A	B	C	D	E	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
1	0—100	34	33	32	31	28	89	93	77	77	76	105	104	95	92	90
2	100—200	30	31	26	25	20	83	80	69	70	55	91	96	83	79	65
3	200—300	23	27	25	21	19	66	79	61	60	48	75	80	75	70	60
4	300—400	26	25	19	20	18	65	75	58	57	44	70	75	60	65	58
5	400—500	24	20	20	18	—	55	60	58	55	—	62	62	63	58	—

U w a g a: Oznaczenia jak w tabeli IV

cyjnej polegało na trawieniu 5 g nośnika w 100 ml 5 procentowego roztworu Na_2CO_3 w temperaturze 70°C w ciągu 3 godzin i na oznaczaniu ilości SiO_2 w przesączu.

Doświadczenia przeprowadzone dla zbadania zdolności peptyzacyjnej krzemionek o różnej zawartości ciał koloidalnych



OBIASNIENIA :

	NOSNIK NIE PODDAWANY OBRÓBCE TERMOALKALICZNEJ, KONTAKT REDUK.	WODOREM
	" " " " " "	GAZEM SYNTET.
	" " " " " "	WODOREM
	PODDAWANY OBRÓBCE TERMOALKALICZNEJ, KONTAKT REDUK.	GAZEM SYNTET.

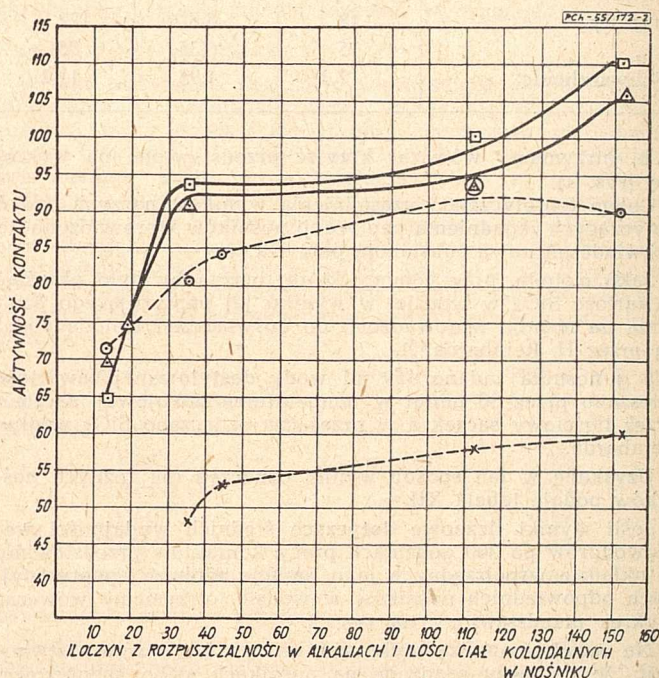
Rys. 1. Zależność między aktywnością kontaktu (produkty w g/Nm³ gazu) a iloczynem z rozpuszczalności SiO₂ w H₂O i zawartości ciał koloidalnych

prowadzą do ciekawej zależności, jeśli otrzymane wyniki powiąże się ze stopniem dyspersji nośnika oraz z aktywnością kontaktu. Mianowicie przy pomnożeniu zawartości ciał koloidalnych w nośniku przez jego zdolność peptyzacyjną (zdefiniowaną jako procent SiO_2 w przesączu po trawieniu sodą), otrzymuje się wartości liczbowe iloczynu, które maleją wraz z aktywnością kontaktu. Za miarę oktywności kontaktów przyjęto średnią wydajność węglowodorów w g/Nm^3 za okres pierwszych 300 godzin pracy katalizatora, to znaczy za okres, w którym nie występują jeszcze zaburzenia w pracy kontaktu pod wpływem osadzania się na nim parafiny. Omawiane zależności podaje tabela VIII. Największym wartościom liczbowym iloczynów ze zdolności peptyzacyjnej nośnika i zawartości ciał koloidalnych odpowiadają największe aktywności kontaktów i odwrotnie.

Celem stwierdzenia wpływu bardziej agresywnego działania alkaliów na własności krzemionki przeprowadzono szereg prób termooalkalicznego działania sody na nośnik używany do wytrącania katalizatora. Sposób postępowania był następujący. Partię nośnika w ilości używanej do sporządzania kontaktu (62,5 g) zadanawano 1% roztworem Na_2CO_3 (150 ml) i pod-

dawano termoaalkalicznej obróbce w autoklawie pod ciśnieniem 5 at przez okres 30 minut. Zawartość naczyń z autoklawu używano do sporządzania kontaktów. Charakterystykę otrzymanych kontaktów zawiera tabela VIII.

Jak widać z tabeli VIII kontakty osadzone na nośnikach poddanych wstępnie termoalkalicznej obróbce odznaczają się wyższą powierzchnią własną w stanie niezredukowanym niż przytoczone w tabeli III. Pozostaje to w zgodzie z obserwacjami Johnsona i Riesa¹⁵⁾ poczynionymi na kontaktach kobalto-



Rys. 2. Zależność między aktywnością kontaktu (produkty w g/Nm³ gazu) a iloczynem z rozpuszczalności w alkaliach i zawartości ciał koloidalnych

wych osadzonych na termoalkalizowanych ziemiach krzemkowych. Jak wynika z naszych doświadczeń w czasie procesu redukcji następuje gwałtowne zmniejszenie powierzchni omawianych kontaktów. Zmniejszenie to zaznacza się wyraźniej niż w przypadku kontaktów osadzonych na krzemionkach nie

Tabela XI. Zależność między aktywnością kontaktów
a iloczynem (a, b)

Lp.	Nośnik	% Ciał koloidal- nych	Iloczyn (a · b)	Średnia wydajność	
				Redukcja H ₂	Redukcja CO + H ₂
1	Krajowy	35	152,2	60,0	90,0
2	„Kissatibi“	37	112,4	58,3	93,0
3	Krajowy	18	44,6	53,0	84,3
4	„	15	35,8	49,7	80,3
5	„Schwarzheide“	7,5	14,3	—	70,0

poddawanych wstępnej obróbce termoalkalicznej. Charakterystykę pracy omawianych kontaktów podają tabele IX i X.

Jak widać z danych przytoczonych w tabelach IX i X kontakty te wykazują dużo niższą aktywność niż kontakty zamieszczone w tabelach IV, V. Redukcja gazem syntezowym prowadzi do szybkiego rozruchu oraz dużej aktywności w pierwszych godzinach pracy. Aktywność ta jest niższa niż w przypadku nośnika nie poddanego termoalkalicznej obróbce i charakteryzuje się szybszym spadkiem w trakcie pracy katalizatora.

Srednie wydajności węglowodorów po 300 godzinach pracy kontaktów osadzonych na nośnikach poddanych termoalkalicznej obróbce podaje tabela XI.

Jeśli wyniki liczbowe zawarte w tabelach VII i XI przedstawimy w układzie współrzędnych, wydajność jako funkcja

Tabela XII

Nośnik	Zawartość ciał koloid. w % (a)	Zdolność peptyz. w mg SiO ₂ /1000 ml (b)	Iloczyn (a · b)
Krajowy	35	8,25	290
„Kissatibi“	37	7,6	280
Krajowy	18	6,8	122
„	15	6,35	95
„Schwarzheide“	7,3	1,95	11,2

a, b, otrzymamy wówczas krzywe przedstawione na wykresie (rys. 1).

Celem teoretycznego uzasadnienia wyników naszych badań dotyczących zagadnienia peptyzacji nośników wprowadzono do doświadczeń nową substancję peptyzacyjną — wodę.

Jako metodę, przy pomocy której można by było określać zawartość SiO₂ w wodzie, w wyniku jej peptyzującego działania na nośnik, wprowadzono do doświadczeń metodę podaną przez H. Reinharda¹⁶⁾.

5 g nośnika zadano 150 ml wody destylowanej zawartość mieszano przez 30 minut w temperaturze pokojowej, sączono przez ilościowy sączek a w przesączu oznaczano SiO₂ według Reinharda.

Uzyskane w ten sposób wyniki oznaczeń dla różnych nośników podaje tabela XII.

Jeśli wyniki liczbowe dotyczące średnich wydajności węglowodorów po 300 godzinach pracy kontaktów przedstawimy w układzie współrzędnych jako funkcje zdolności peptyzacyjnych odpowiednich nośników w wodzie, otrzymamy wówczas wykres przedstawiony na rys. 2.

Na zasadzie analizy wykresów na rys. 1 i 2 można stwierdzić, że kontakty osadzone na nośnikach słabo speptyzowanych (bez termoalkalicznej obróbki) redukowane wodorem i redukowane sy-gazem posiadają dla tego samego nośnika małe różnice aktywności.

Kontakty natomiast osadzone na nośnikach silnie speptyzowanych na drodze termoalkalicznej obróbki wykazują przy redukcji wodorem i redukcji CO + H₂ znaczne różnice aktywności.

Aktywności kontaktów osadzonych na nośnikach silnie speptyzowanych są niższe w przypadkach redukcji wodorem niż na nośnikach słabo speptyzowanych. Wpływ peptyzacji jest zatem bardziej widoczny przy zastosowaniu redukcji kontaktów wodorem.

Z przytoczonych danych widać, że bardziej agresywne działanie alkaliów na krzemionkę zmienia ją w takim stopniu, że

wyklucza użycie jej jako nośnika do stosowanego przez nas kontaktu żelaznego. Wydaje się, że istnieje pewne optimum czasu oddziaływania alkaliów na krzemionkę, która prowadzi do specyficznie aktywnej formy nośnika o wysokim stopniu rozdrobnienia. Przekroczenie tego optimum odbija się niekorzystnie na aktywności katalizatora.

Stopień rozdrobnienia nośnika wywiera również wpływ na charakter otrzymanych w procesie syntezy produktów. Wzrost zawartości ciał koloidalnych w krzemionce prowadzi do węglowodorów o wyższej temperaturze wrzenia.

W dalszym ciągu prowadzi się badania na katalizatorach osadzonych na żelu krzemionkowym i proszku z kwarcu naturalnego.

Otrzymano 6.IV.55

Краткое изложение

Показано влияние физико-химических свойств носителей на активность железных катализаторов. Из проведенных исследовательских работ следует, что решительное влияние на активность катализатора имеет степень измельчения, выраженная содержанием коллоидных веществ, и также способность пептизации носителя. Исследованы, происходящие во время опыта изменения активности контактов, восстанавливаемых водородом и восстанавливаемых водным газом для синтеза. Характер кривых зависимости активности контакта от физико-химических свойств носителя в обоих случаях восстановления схож.

Summary

The influence of physico-chemical properties of carriers on the activity of iron catalysts has been discussed. The experiments lead to conclusion that the degree of dispersion of carrier (expressed as a content of colloidal substances and as the peptising ability of the carrier) has a decisive influence on the activity of catalyst. The change with time of the activity of catalysts reduced with hydrogen and with water gas has been studied. The characteristics of the curves of relation between the activity of catalyst and the physico-chemical properties of the carrier for the two methods of reduction have been given.

Literatura

1. F. Fischer, K. Meyer, *Brennstoffchemie*, **12**, 225 (1931)
2. F. Fischer, H. Koch, *Brennstoffchemie*, **13**, 61 (1932)
3. F. Fischer, K. Meyer, *Brennstoffchemie*, **14**, 47 (1933)
4. F. Fischer, K. Peters, *Brennstoffchemie*, **12**, 286 (1931)
5. Y. Murata, Sh. Makino, *Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res.*, **37**, 338 (1940)
6. R. B. Anderson, W. K. Hall, L. J. E. Hofer, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2465 (1948)
7. R. B. Anderson, A. Krieg, B. Seligman, W. Tarn, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2347 (1948)
8. H. Storch, N. Golumbic, R. Anderson, *The Fischer-Tropsch and Related Syntheses*, New York 1951
9. F. Kainer, *Kohlenwasserstoff-Synthese nach Fischer-Tropsch*, Berlin 1950
10. J. B. Rapoport, *Syntetyczne paliwa ciekłe*, Warszawa 1953
11. Z. Sokalski, *Sprawozdania z prac CLD* Oświęcim (nie publikowane)
12. M. Kamiński, Z. Sokalski, *Ročzn. Polsk. Twa Geolog.*, **19**, 2 (1949)
13. A. Casagrande, *Die Areometer-Methode zur Bestimmung der Kornverteilung von Boden*, Berlin 1934
14. S. R. Craxford, *J. Soc. Chem. Ind.*, **66**, 440 (1947)
15. M. F. L. Johnson, H. R. Ries, *J. phys. Chem.*, **57**, 865 (1953)
16. H. Reinhard, *Berechnungen u. Untersuchungen an roh- u. aufbereiteten Kesselspeisewasser*, Leipzig 1952

Wstępne badania nad uszlachetnianiem ziemi krzemionkowej do produkcji nośnika

Z. Sokalski i P. Szota

622.791:541.128.35

Instytut Syntezy Chemicznej Oddział w Oświęcimiu

Stosowano pięć metod uszlachetniania ziemi krzemionkowej (typ krzemionki opalowej): (1) trawienie 18% HNO_3 w sposób zachowawczy, (2) trawienie w autoklawie pod ciśnieniem przy użyciu 6,5% HNO_3 z zastosowaniem nagłej ekspansji par, (3) trawienie w autoklawie bez ekspansji, (4) prażenie, (5) trawienie 6,5% HNO_3 i prażenie. Aktywność kontaktów kobaltowo-torowo-magnezowych sporządzonych na otrzymanych nośnikach badana była w okresie do 500 godzin. Aktywność kontaktów wyrażano przez wydajność produktów syntezy. Najlepsze rezultaty osiągnięto dla katalizatorów sporządzonych na nośnikach otrzymanych w sposób zachowawczy. Na drugim miejscu należy wymienić kontakt osadzony na nośniku otrzymanym przez trawienie 6,5% HNO_3 pod ciśnieniem z nagłą ekspansją par.

Do wielu procesów katalitycznych używa się SiO_2 jako nośnika przy formowaniu kontaktów. Należy tu wymienić np. syntezę kwasu siarkowego, uwodornianie olejów, utlenianie węglowodorów, utlenianie nienasyconych kwasów tłuszczowych, przeżycie orto-wodoru w para-wodór, syntezę węglowodorów metodą Fischera-Tropscha i wiele innych.

Według dotychczasowych teorii odnośnie syntezy węglowodorów metodą Fischera-Tropscha na katalizatorze $\text{Co-ThO}_2\text{-HgO-SiO}_2$, nośnik SiO_2 tworzy z masą katalityczną, a więc z zasadowym węglanem kobaltu, mało trwałe krzemiany^{1,2)}. W myśl teorii powstawania faz węglików w katalizatorze kobaltowo-torowo-magnezowym, dwutlenek krzemu we współdziałaniu z tlenkami toru i magnezu przyspiesza tworzenie się fazy¹⁾ węglikowej. Na podstawie tych danych należy przyjąć, że nie każda postać dwutlenku krzemu będzie się nadawała do produkcji katalizatora. Znamy bowiem całą gamę postaci SiO_2 , jak kwarc, krystobalit, opal, (krzemionka uwodniona), żel kwasu krzemowego, które mają różne własności termodynamiczne i fizykochemiczne, a zatem różną aktywność w stosunku do zasadowych węglanów kobaltu, różne własności pęcznienia i własności peptyzacyjne. Badania w Kaiserwilhelm Institut w Mühlheim wykazały, że najodpowiedniejszą formą nośnika dla katalizatora do syntezy węglowodorów jest ziemia okrzemkowa z Lüneburgerheide³⁾.

Według badań Instytutu Syntezy Chemicznej Oświęcim do produkcji nośnika dla katalizatora do syntezy Fischera-Tropscha oprócz ziemi okrzemkowej nadaje się również ziemia krzemionkowa, której pokłady występują w rejonach nadwiślańskich na północ od Sandomierza⁴⁾. Pokłady ziemi krzemionkowej według prof. Samsonowicza powstały z igieł gąbek żyjących na dnie mórz w odległych epokach geologicznych. Utwory te są więc pochodzenia zwierzęcego w odróżnieniu od ziemi okrzemkowej, która jest pochodzenia roślinnego⁵⁾. Głównym składnikiem ziemi krzemionkowej jest krzemionka opalowa zawierająca domieszki żelaza, glinu, wapnia i magnezu oraz substancji organicznych. Dobór nośnika do formowania katalizatora przy syntezie Fischera-Tropscha należy rozpatrywać:

1. Na zasadzie aktywującego działania nośnika w zespole z masą katalityczną⁶⁾.
2. Z punktu widzenia możliwie prostej i łatwej do opanowania produkcji katalizatorów na skalę techniczną³⁾.
3. Kierując się możliwością łatwej regeneracji kontaktu ze względu na cenne surowce masy katalitycznej jakimi są kobalt i tor⁷⁾.

Ad. 1. Zdolności peptyzacyjne, oraz związana z nimi aktywność dla różnych nośników waha się, jak stwierdzono, w szerokich granicach. Niektóre ziemie krzemionkowe tworzą z masą kontaktową w temperaturze redukcji łatwo spiekające się połączenia utrudniające osiągnięcie optymalnej wartości redukcyjnej kontaktu. Kwarc natomiast w charakterze subtelnie rozdrobnionego piasku jest zbyt mało aktywny do produkcji nośnika. Aktywność nośnika uwydatnia się przy jego homogenizacji z masą katalityczną. Przy nośnikach aktywnych uzyskuje się wtedy większą jednorodność kontaktu i większą wytrzymałość na ścieranie, trudniejszą natomiast zdolność redukcyjną⁸⁾.

Ad. 2. Na sposób formowania kontaktu i jego własności mechaniczne mają wybitny wpływ własności tiksotropowe nośnika. Układ nośnik-masa kontaktowa jest układem o własnościach tiksotropowych określanych przez liczbę tiksotropową, z którą wiąże się plastyczność układu, co w procesie formowania katalizatora ma bardzo duże znaczenie¹⁰⁾.

Ad 3. Z uwagi na regenerację kontaktu należy pamiętać, że jeżeli mamy nośnik o zbyt dużej wrażliwości na alkalia wówczas kontakt jest trudny do regeneracji. Wyraźne różnice zaznaczają się na przykład w przypadku użycia piasku i ziemi australijskiej.

Jeżeli weźmiemy pod uwagę fakty wymienione w tych trzech punktach, to widzimy, że nośnik jest składnikiem układu katalitycznego o złożonych własnościach i dlatego w niektórych procesach katalitycznych, jak np. przy syntezie węglowodorów, stawia mu się wysokie wymagania.

Część doświadczalna

W celu otrzymania nośnika o własnościach gwarantujących otrzymanie aktywnego kontaktu używa się odpowiedniego surowca, który poddaje się obróbce chemicznej lub termicznej. W tym celu w Instytucie Syntezy Chemicznej w Oświęcimiu podjęto próby uszlachetniania ziemi krzemionkowej. Z uwagi na to, że złoża ziemi krzemionkowej wykazują bardzo różnorodny skład chemiczny oraz związane z tym różne własności fizykochemiczne, ustalono tymczasowe normy po przeprowadzeniu całego szeregu analiz i prób syntezy. Ziemia surowa używana do produkcji nośnika winna posiadać własności odpowiadające wymienionym poniżej wymaganiom technicznym:

Ciężar nasypowy	poniżej	380 G/1000 cm ³
Klasa wg próby torowej ¹¹⁾		1a do 1b
Zawartość SiO_2	powyżej	87%
" Fe_2O_3	poniżej	2,7%
" Al_2O_3	"	3,5%
" CaO	"	2,1%
" MgO	"	1,5%
Ogólne straty prażenia około		3,0%

Zawartość substancji organicznych poniżej 1%.

Ziemię surową odpowiadającą powyższym warunkom poddawano uszlachetnieniu przez trawienie kwasem azotowym lub trawienie i prażenie. W ten sposób uwalniano ją częściowo od szkodliwych dla syntezy zanieczyszczeń tlenków metalicznych i substancji organicznych^{5,12)}. Przez trawienie i prażenie uzyskiwano własności fizykochemiczne nośnika wymagane przy sporządzaniu kontaktu. Stosowano kilka sposobów uszlachetniania, a mianowicie:

1. Trawienie zachowawcze
2. Trawienie w autoklawie kwasem azotowym z ekspansją pary
3. Trawienie w autoklawie kwasem azotowym bez ekspansji pary
4. Prażenie ziemi surowej
5. Prażenie ziemi trawionej uprzednio w autoklawie.

Ziemię surową przed uszlachetnianiem suszono, rozdrabniano i przesiewano przez sito o 1600 oczkach na cm². Sporządzenie masy kontaktowej i osadzanie jej na nośniku oraz redukcję kontaktu przeprowadzano wg metody stosowanej w laboratorium badawczym wytwórni benzyny w Schwarzhede¹³⁾.

1. Przy trawieniu zachowawczym ziemię surową poddawano działaniu 18% kwasu azotowego w temperaturze pokojowej, przy czym stwierdzono, że przy długotrwałym trawieniu ten sposób uszlachetniania daje bardzo dobre rezultaty. Następuje tu bowiem powolne utlenianie substancji

Tabela 1

Ilość godz. pracy	Kontrakcja Sy-gazu w %	Otrzymane produkty w g/Nm ³ gazu syntezowego			Wydajność w g/Nm ³ (od C ₁)
		Kogazyna	Gazolina	Gazol	
0—100	75,0	77,8	29,2	38,1	166,9
100—200	78,5	86,7	25,3	47,6	180,3
200—300	76,2	84,5	19,5	43,7	165,3
300—400	73,6	80,0	11,7	55,5	165,6
400—500	73,6	71,2	15,6	51,6	147,7
średnio	75,6	80,0	22,0	47,3	165,0

Tabela 2

Ilość godz. pracy	Kontrakcja Sy-gazu w %	Otrzymane produkty w g/Nm ³			Wydajność w g/Nm ³ (od C ₁)
		Kogazyna	Gazolina	Gazol	
0—100	64,9	53,4	31,1	35,6	144,9
100—200	62,3	60,0	19,5	31,8	135,5
200—300	68,9	62,3	15,6	43,7	142,8
300—400	51,6	57,8	11,7	19,8	98,6
średnio	61,5	58,4	19,5	32,7	130,4

Tabela 3

Ilość godz. pracy	Kontrakcja Sy-gazu w %	Otrzymane produkty w g/Nm ³			Wydajność w g/Nm ³ (od C ₁)
		Kogazyna	Gazolina	Gazol	
0—100	60,4	62,0	25,9	26,6	143,1
100—200	74,5	76,4	31,5	24,5	165,3
200—300	76,8	79,8	29,4	32,2	156,6
300—400	78,2	86,7	22,4	26,6	152,7
400—500	76,1	80,5	20,0	25,2	158,1
średnio	73,1	77,0	25,8	27,0	151,6

Tabela 4

Ilość godz. pracy	Kontrakcja Sy-gazu w %	Otrzymane produkty w g/Nm ³			Wydajność w g/Nm ³ (od C ₁)
		Kogazyna	Gazolina	Gazol	
0—100	67,4	56,2	21,2	12,6	146,9
100—200	58,8	44,3	22,4	14,0	147,6
200—300	52,4	44,7	22,0	11,2	142,4
300—400	62,3	48,4	18,4	15,2	130,1
400—500	57,1	45,6	13,8	18,3	123,2
średnio	61,6	47,8	19,5	14,3	138,0

organicznych pod wpływem kwasu azotowego oraz rozpuszczanie szkodliwych tlenków metalicznych. Próby syntezy na katalizatorze kobaltowo-torowym osadzonym na nośniku sporządzonym przez trawienie ziemi krzemionkowej kwasem azotowym o wyżej podany stężeniu przez 240 godzin w temperaturze 200°C podaje tabela 1. Syntezę dla wszystkich prób przeprowadzono w piecach 4-rurowych w temperaturze 184°C. Stosunek dwutlenku węgla do wodoru w gazie syntezowym wynosił 1:2. Ilość kontaktu w rurze reakcyjnej — 13 gramów przy wysokości warstwy 16—18 cm, a przepływ gazu syntezowego — 4 l/h/g Co.

Jak wynika z tabeli 1 katalizator osadzony na nośniku otrzymanym przez długotrwałe trawienie 18% kwasem azotowym pracuje bardzo wydajnie, a porównanie z innymi metodami wykazuje, że zwraca on syntezę w kierunku tworzenia węglowodorów o wyższej temperaturze wrzenia. Mało wydajnie pracuje natomiast katalizator osadzony na nośniku sporządzonym przez trawienie ziemi krzemionkowej 18% kwasem azotowym tylko przez 24 godziny w temperaturze 20°C. Wyniki syntezy na tak sporządzonym kontakcie podaje tabela 2.

Krótki okres trawienia kwasem wytrawionej w ten sposób ziemi krzemionkowej wskazują na niezupełne wyeliminowanie substancji szkodliwych, które potem obniżają wydajność syntezy.

2. Kwas azotowy 18-procentowy używany w procesie technologicznym przy produkcji nośnika mógłby powodować trudności tworzywowe, a przede wszystkim trudności dotyczące odporności płócien filtracyjnych w czasie filtrowania na prasach. Celem usunięcia tych trudności podjęto prace, w której do trawienia ziemi krzemionkowej używano kwasu azotowego o stężeniu 6,5%. Trawienie przeprowadzano w autoklawie w temperaturze 120°C z kilkukrotną ekspansją pary. Wyniki otrzymane przy pracy z katalizatorem na tak przygotowanym nośniku przedstawiono w tabeli 3.

Jak widać z tabeli 3 kontakt ten wykazał w procesie syntezy bardzo dobrą wydajność węglowodorów płynnych. Stąd wniosek, że przy wysokiej temperaturze uszlachetniania ziemi krzemionkowej w autoklawie można stosować do usuwania szkodliwych zanieczyszczeń nośnika nawet rozcieńczony kwas azotowy. Ekspansja pary w czasie procesu trawienia powoduje rozrywanie zbitych agregatów nośnika i nadaje przez to trawionej masie pulchną strukturę powodującą polepszenie własności fizykochemicznych i katalitycznych nośnika.

3. Przeprowadzone próby trawienia ziemi krzemionkowej w autoklawie w temperaturze 120°C za pomocą 6,5% kwasu azotowego bez ekspansji pary dały mniej korzystne własności nośnika. Wyniki syntezy przeprowadzonej na katalizatorze osadzonym na tak przygotowanym nośniku podaje tabela 4.

4. Uszlachetnienie na drodze prażenia. Proces prażenia przeprowadzano w atmosferze utleniającej celem zupełnego spalania substancji organicznych. Na podstawie szeregu przeprowadzonych prób stwierdzono, że prażenie obniża zdolności peptyzacyjne ziemi krzemionkowej, które w procesie formowania katalizatora mają decydujący wpływ na jego zdolności redukcyjne i aktywność. Katalizatory osadzone na nośnikach prażonych posiadały inne własności fizyczne i katalityczne, co dowodzi, że prażenie wpływa na zdecydowanie

Tabela 5

Ilość godz. pracy	Kontrakcja Sy-gazu w %	Produkty otrzymane w g/Nm ³			Wydajność w g/Nm ³ (od C ₁)
		Kogazyna	Gazolina	Gazol	
0—100	71,9	80,0	19,5	27,8	138,3
100—200	70,2	75,6	13,7	38,1	137,0
200—300	70,2	71,2	11,7	38,1	133,3
300—400	48,8	51,1	5,8	35,6	106,9
średnio	65,3	69,5	12,6	34,9	129,0

Tabela 6

Ilość godz. pracy	Kontrakcja Sy-gazu w %	Produkty otrzymane w g/Nm ³			Wydajność w g/Nm ³ (od C ₁)
		Kogazyna	Gazolina	Gazol	
0—100	73,6	72,0	18,6	25,6	146,5
100—200	77,8	76,6	19,5	28,1	152,2
200—300	78,5	79,6	23,3	22,3	149,9
300—400	73,6	73,4	19,8	24,7	138,8
średnio	75,8	76,0	16,0	25,1	146,8

własności ziemi krzemionkowej. Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że najlepszy nośnik otrzymuje się przez prężenie w temperaturze 700°C w ciągu dwóch godzin. W tych warunkach wyprażona ziemia posiada znacznie niższą zdolność peptyzacji od ziem tylko trawionych i bardzo małą zdolność spiekania. Własności katalityczne uszlachetnionej w ten sposób ziemi krzemionkowej ilustrują przytoczone wyniki syntezy. Na katalizatorze osadzonym na ziemi surowej prażonej w temperaturze 700°C przez dwie godziny otrzymano w czasie syntezy wyniki zestawione w tabeli 5.

Jak wynika z tabeli 5 surowa ziemia krzemionkowa wyprażona nie posiada korzystnych własności katalitycznych, gdyż kontakt osadzony na niej dezaktywuje się już po 300 godzinach pracy.

5. Większą aktywność kontaktu uzyskuje się przez wyprażenie ziemi wytrawionej uprzednio 6,5% kwasem azotowym w temperaturze 120°C z ekspansją pary. Wyniki syntezy na sporządzonym w ten sposób katalizatorze podaje tabela 6.

Bardzo korzystne wyniki syntezy osiągnięto również na katalizatorach osadzonych na nośniku sporządzonym przez szlamowanie ziemi krzemionkowej przed uszlachetnieniem w autoklawie.

Otrzymano 6.IV.55

Краткое изложение

Применено 5 методов обогащения кремнезёма (тип опалового кремнезёма): 1) обработка 18-процентным HNO_3 без нарушения материала, 2) обработка в автоклаве при повышенном давлении 6,5-процентным HNO_3 с применением внезапной экспансии паров, 3) обработка в автоклаве без экспансии, 4) обжиг, 5) обработка 6,5-процентным HNO_3 и обжиг. Активность кобальто-торо-магниевого катализатора, приготовленного на полученных носителях, исследовалась в течение 500 часов. Активность контактов выражалась выходом продуктов синтеза. Наилучшие результаты установлены для катализаторов на носителях, полученных первым способом. Второе место занимает контакт на носителе, полученном обработкой 6,5-процентным HNO_3 в автоклаве при повышенном давлении с внезапной экспансией паров.

Summary

Five methods of refining silicon earth (opal silica) have been used, including: (1) selective treatment with 18% HNO_3 , (2) treatment with 6,5% HNO_3 in autoclave under high pressure applying sudden vapour expansion, (3) treatment as under (2) without expansion, (4) roasting, and (5) treatment with 6,5% HNO_3 and roasting. The activity of cobalt-thorium-magnesium catalysts on carriers prepared have been investigated during 500 hours. The activity has been expressed in the yield of products of synthesis. The best results have been obtained for catalysts on carriers prepared by selective method, nearly as good have been catalysts on carriers prepared by treatment with 6,5% HNO_3 under pressure with sudden expansion.

Literatura

1. Craxford S. R., *Intern. Congress of Pure and Appl. Chem.*, London, July 1947; *Trans. Faraday Soc.*, (1946), 289
2. Kölbl W., Engelhardt F., *Chemie-Ing. Techn.*, **22**, 97 (1950)
3. Sokalski Z., *Kataliza i katalizatory*. Praca zbiorowa, Warszawa 1950
4. Kamiński M., Sokalski Z., *Roczn. Pol. Tow. Geolog.* **19**, 2 (1949)
5. Krczil F., Kieselgur, Stuttgart 1936; *Chemiker Ztg.*, **59**, 196 (1935)
6. Treszczanowicz E., *Kataliza i Katalizatory*, Praca zbiorowa, Warszawa 1950
7. Dokumentacja I. S. Chem. Oświęcim
8. Sokalski Z., Krynicki J., *Sprawozdania i prace I. S. Chem. Oświęcim* (nie publikowane)
9. *Sprawozdania i prace I. S. Chem. Oświęcim* (nie publikowane)
10. Sokalski Z., *Prace I. S. Chem.* (nie publikowane)
11. Sokalski Z., Szota P., *Sprawozdania i prace I. S. Chem. Oświęcim* (nie publikowane)
12. Kainer F., *Kolloid Z.*, (1943) 106
13. J. B. Rapoport, *Syntetyczne paliwa ciekłe*, Warszawa 1953

Synteza węglowodorów pod ciśnieniem normalnym przy użyciu katalizatora żelazowego

K. Mitoraj

665.581:66.097.3:66.083.3

Instytut Syntezy Chemicznej, Oddział w Oświęcimiu

Przeprowadzono formowanie powierzchni katalitycznej kontaktu Fe-Cu-MgO drogą aktywacji termicznej przy użyciu kilku gazów. Stosowano temperaturę 220—250°. Najwyższą aktywność kontaktu uzyskano stosując do katalitycznego formowania mieszaninę wodoru i azotu oraz wodoru i tlenku węgla. Przy zastosowaniu azotu i wodoru otrzymuje się kontakty o najbardziej ustabilizowanej aktywności. Maksymalne przereagowanie tlenku węgla w czasie syntezy pod ciśnieniem normalnym wynosi 95%.

Katalizator żelazowy do syntezy węglowodorów z tlenku węgla i wodoru jest historycznie biorąc starszy niż katalizator kobaltowo-torowy. Niepomyślnie wyniki otrzymane przez F. Fischera w 1925 r.¹⁾ skłoniły tego uczonego do podjęcia innego kierunku badań i doprowadziły do opracowania wysokoaktywnego kontaktu kobaltowo-torowego. W stosunkowo krótkim czasie zrealizowano jego pomysł w przemyśle i w latach ostatniej wojny czynnych było w Niemczech 9 zakładów produkcyjnych, dostarczających ponad 500.000 t paliw syntetycznych. Ważnym momentem było tu prowadzenie procesu syntezy pod ciśnieniem normalnym.

Badania laboratoryjne nad katalizatorem żelazowym trwały jednak nadal i zostały zintensyfikowane w latach 1936—1943, kiedy prowadzono je w Niemczech równolegle w 6 instytucjach badawczych. Każda z nich uzyskiwała aktywny kontakt i choć jego skład chemiczny, warunki redukcji i syntezy różniły się wzajemnie dość znacznie, to jednak wspólną ich cechą było stosowanie w czasie syntezy zwiększonego ciśnienia (ponad 10 atm). Te 6 typów kontaktów zostało komisyjnie zbadane w czasie znanych doświadczeń w skali półtechnicznej w Schwarzhede²⁾ w zimie 1943/44 r. Wydajności produktów (od C_2 wzwyż) mieściły się w granicach 103,1—

125,2 g/N m³ gazu syntezowego przy szybkości objętościowej 105—110/godz. Ciężary nasypowe kontaktów leżały w zakresie 440—2270 g/l. Temperatura syntezy wynosiła 220—225°.

W ostatnim 10-leciu nasilenie badań nad katalizatorem żelazowym do syntezy pod ciśnieniem uległo dalszemu zwiększeniu wskutek podjęcia prac przez zespoły naukowe innych krajów. Na podkreślenie zasługuje wkład radzieckich uczonych³⁾ Zielińskiego, Rapoporta i Ejduśa, szczególnie w dziedzinie badań nad katalizą oraz kinetyką syntezy. To wybitne zainteresowanie się katalizatorem żelazowym należy tłumaczyć jego dużymi walorami w stosunku do katalizatora kobaltowego. Na drodze zmian w składzie chemicznym katalizatora w metodzie jego preparowania i redukcji oraz zmian w warunkach prowadzenia syntezy można regulować w produktach ilość parafiny, olefin względnie alkoholi. Do syntezy można stosować gaz uboższy w wodór, np. gaz wodny podczas gdy katalizator kobaltowy wymaga gazu o stosunku $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$. Wreszcie sam podstawowy surowiec — żelazo jest wszędzie dostępny, w przeciwieństwie do kobaltu i toru, które występują tylko w niewielu miejscach na ziemi. Problem katalizatora żelazowego do syntezy węglowodorów pod normalnym ciśnieniem powstał w związku z wytwórną-

mi pracującymi przy użyciu katalizatora kobaltowego. Nieuniknione w toku produkcji straty kobaltu powodowały wyczerpywanie się zapasów tego surowca. Warunki wojenne nie pozwalały w tym czasie na ich uzupełnienie z importu. Badania niemieckie miały doprowadzić do opracowania zastępczego katalizatora żelazowego⁴⁾ lecz wzmianki na ten temat są całkiem pobieżne.

Badania Japończyków⁵⁾ w tej dziedzinie nie wyszły poza stadium prac wstępnych i nie mają większego praktycznego znaczenia. Synteza prowadzona była w stosunkowo wysokiej temperaturze 257°C. Należy przypuszczać, że stosowane przez nich katalizatory miały krótką żywotność z uwagi na wysoką temperaturę syntezy.

Zadaniem naszym było opracowanie zastępczego katalizatora żelazowego. Winien on nadawać się do zastosowania na istniejącej instalacji do otrzymywania benzyny syntetycznej w Oświęcimiu, gdzie jak wiadomo w użyciu jest obecnie katalizator kobaltowo-torowy. Poszukiwany katalizator winien zatem pracować pod ciśnieniem normalnym w temperaturze możliwie najbardziej zbliżonej do temperatury syntezy na kontakcie Co-ThO₂ (180–200°). Wszelkie operacje związane z przygotowaniem i redukcją katalizatora powinny w zasadzie dać się przeprowadzić na istniejących urządzeniach.

Przy opracowaniu katalizatora kierowano się zasadą stosowania jak najmniejszej ilości składników. Katalizator dwu- lub trójskładnikowy jest nie tylko tańszy, ale przede wszystkim łatwiej powtarzalny.

Znane z literatury 8-składnikowe kontakty niewątpliwie nasręczą w realizacji technicznej procesu wiele trudności. W niniejszej pracy nie będą omówione wyniki badań nad ustaleniem optymalnego składu chemicznego katalizatora, ani też opracowania sposobu jego preparowania. Przedstawione zostaną wyniki uzyskane przy formowaniu powierzchni katalitycznej kontaktu (redukcja). Wprowadzie problem ten był studiowany przez kilku badaczy⁶⁾, jednak w odniesieniu do innego typu katalizatora oraz pod kątem syntezy ciśnieniowej. Kontakt do syntezy węglowodorów pod normalnym ciśnieniem wymaga niewątpliwie swoistego systemu urabiania jego powierzchni katalitycznej.

Część doświadczalna

Do doświadczeń stosowano katalizator żelazowo-miedziowy z domieszką tlenku magnezu i węglanu potasu. Katalizator wytrącano z roztworu odpowiednich azotanów przy pomocy węglanu sodu, a następnie wprowadzano jako nośnik ziemię krzemionkową. Po 4-krotnym przemyciu przez dekantację wprowadzano do masy kontaktowej węglan potasu, po czym suszono na powietrzu w temperaturze nie wyższej niż 100°. Granulowano na ziarna wielkości 2–3 mm. Ciężar nasypowy w ten sposób otrzymanego katalizatora wynosił niewiele ponad 400 g/l. Uformowanie powierzchni katalitycznej odbywało się na drodze aktywacji termicznej pewnymi gazami. Prowadzono je w rurkach reakcyjnych służących następnie do syntezy. Unikano w ten sposób bardzo kłopotliwego przeniesienia częściowo zredukowanego kontaktu. W bloku aluminiowym ogrzewanym elektrycznie umieszczone były 4 szklane rurki reakcyjne o średnicy wewnętrznej 17 mm. Temperatura bloku była regulowana automatycznie. W rurce reakcyjnej oraz bloku umieszczono ponadto (w cienkich rurkach szklanych o średnicy 4 mm) termoelementy pozwalające mierzyć temperaturę zarówno bloku jak i warstw katalizatora. W czasie prowadzenia aktywacji termicznej temperatury katalizatora i bloku aluminiowego były na ogół wyrównane wskutek zwiększonego przepływu gazu. W czasie syntezy stwierdzono natomiast, iż temperatura środkowej warstwy katalizatora była wyższa od temperatury bloku o ok. 3–4°.

Po przeprowadzeniu aktywacji doprowadzono do rurek reakcyjnych gaz syntezowy będący gazem wodnym odsiarczonym do wymagań syntezy. Zawartość tlenku węgla i wodoru wynosiła ok. 80%, resztę stanowił dwutlenek węgla (ok. 7,6%), azot i metan. Stosunek tlenku węgla do wodoru ulegał pewnym nieznacznym wahaniom w czasie 1600 godz. trwającego cyklu doświadczeń. Zmiany te odbijały się jednakowo na wszystkich próbkach, gdyż doświadczenia prowadzone były równolegle w kilku rurkach reakcyjnych. Przeciętnie stosunek CO — H₂ wynosił 1 : 1,2.

Doświadczenie 1 (temperatura aktywacji 220°C)

Do rurek reakcyjnych załadowano po 100 ml katalizatora. Przepuszczono odpowiedni gaz z szybkością 200 l/h w ciągu 3 godz. Temperaturę bloku utrzymywano na wysokości 220° ± 2°, następnie doprowadzono gaz syntezowy i obserwo-

Tabela 1. Wyniki syntezy w pierwszych godzinach pracy kontaktów

Gaz używany do aktywacji	Godz. pracy kontaktu	Kontrakcja %	Konwersja CO %	Wydajność prod. w g/N m ³ Sy-g.	Kogazyna w g/N m ³ Sy-gazu
CO + H ₂	po 24 h	25,0	62,6	80,0	
	„ 48 „	32,0	91,0	87,0	
	„ 72 „	36,8	91,0	109,0	
	„ 96 „	36,8	95,0	115,2	
	średn. za 100 h.	30,1	85,0	96,3	40,5
H ₂ + N ₂	po 24 h	22,0	49,5	67,2	
	„ 48 „	31,1	67,6	88,0	
	„ 72 „	37,2	89,0	105,0	
	„ 96 „	39,1	90,0	108,0	
	średn. za 100 h.	32,3	72,2	93,3	28,0
H ₂	po 24 h	18,1	42,2	45,3	
	„ 48 „	22,6	56,7	70,0	
	„ 72 „	27,9	66,6	85,0	
	„ 96 „	28,9	76,4	90,2	
	średn. za 100 h.	23,1	60,4	72,6	24,1
N ₂	po 24 h	14,3	31,3	43,0	
	„ 48 „	25,0	60,4	74,4	
	„ 72 „	28,4	72,4	88,0	
	„ 96 „	29,9	84,0	94,5	
	średn. za 100 h.	26,0	62,0	75,5	27,7

Tabela 2. Wyniki syntezy w dalszych godzinach pracy kontaktów

	Godz. pracy	Kontrakcja %	Konwersja CO %	Wydajność w g/N m ³ Sy-gazu	Kogazyna w g/N m ³ Sy-g.	Parafina w g/N m ³ Sy-g.
CO + H ₂	po 300 h.	35,8	85,0	103,0	53,5	
	„ 600 „	29,7	80,0	91,0	35,6	10,0
	„ 900 „	28,6	79,0	87,5	38,8	
	„ 1200 „	22,8	62,8	71,0	25,0	
H ₂ + N ₂	po 300 h.	38,0	86,0	99,0	47,2	
	„ 600 „	33,6	83,5	98,0	37,5	11,2
	„ 900 „	33,0	80,0	91,0	39,0	
	„ 1200 „	31,3	69,0	80,8	27,0	
H ₂	po 300 h.	24,8	73,1	83,0	32,9	
	„ 600 „	27,4	84,0	93,0	31,1	13,9
	„ 900 „	25,8	74,5	83,6	34,7	
	„ 1200 „	—	68,7	80,1	28,5	
N ₂	po 300 h.	31,0	83,8	86,0	42,7	
	„ 600 „	26,5	76,8	84,6	31,1	9,8
	„ 900 „	25,2	76,0	81,6	37,3	
	„ 1200 „	27,0	69,2	76,6	25,8	

Tabela 3. Wyniki syntezy w pierwszych godzinach pracy kontaktów

	Godz. pracy	Kontrakcja %	Konwersja CO %	Wydajność w g/N m ³ Sy-g.	Kogazyna w g/N m ³ Sy-g.
CO + H ₂	po 24 h.	33,3	—	—	—
	" 48 "	34,5	78,4	91,6	—
	" 72 "	35,7	84,6	105,0	—
	" 96 "	35,7	88,4	103,2	—
	za 100 h.	35,9	83,8	99,8	39,0
H ₂ + N ₂	po 24 h.	26,5	—	—	—
	" 48 "	28,0	83,0	101,8	—
	" 72 "	32,0	83,6	99,3	—
	" 96 "	33,3	84,8	101,8	—
	za 100 h.	32,2	84,3	101,2	28,2
H ₂	po 24 h.	14,3	—	—	—
	" 48 "	23,4	44,1	65,1	—
	" 72 "	25,0	67,0	77,1	—
	" 96 "	28,0	72,—	81,—	—
	za 100 h.	26,2	60,8	72,1	24,—
N ₂	po 24 h.	16,2	—	—	—
	" 48 "	18,1	—	—	—
	" 72 "	23,4	53,8	68,5	—
	" 96 "	28,0	64,8	72,1	—
	za 100 h.	26,0	58,2	70,3	13,2

Tabela 4. Wyniki syntezy w dalszych godzinach pracy kontaktów

	Godz. pracy	Kontrakcja %	Konwersja CO %	Wydajn. w g/N m ³ Sy-gazu	Kogazyna w g/N m ³ Sy-gazu	Parafina w g/N m ³ Sy-gazu
CO + H ₂	po 300 h.	32,7	81,7	101,8	44	4,4
	" 600 "	29,3	71,2	84,6	24	
	" 900 "	25,0	65,0	75,0	28	
H ₂ + N ₂	po 300 h.	36,4	93,5	109,9	41,0	5,3
	" 600 "	31,9	72,5	92,2	32,0	
	" 900 "	27,9	69,0	82,1	35,0	
H ₂	po 300 h.	33,6	82,5	101,2	41,0	6,5
	" 600 "	24,1	62,4	67,9	20,0	
	" 900 "	24,9	66,5	78,8	31,0	
N ₂	po 300 h.	31,1	78,9	92,0	34	6,3
	" 600 "	17,5	44,7	53,7	14	
	" 900 "	26,5	74,6	85,8	35	

wano przebieg syntezy. Temperaturę syntezy utrzymywano na tym samym poziomie tj. 220°. Gaz syntezowy przepuszczano z szybkością objętościową 90/godz. Do aktywacji zostosowano następujące gazy:

- Rurka 1 Gaz wodny (używany później do syntezy)
- " 2 Mieszanina 150 l H₂ i 50 l N₂
- " 3 Wodór
- " 4 Azot

Badania aktywności kontaktów, prowadzone na drodze kinetycznej, opierały się w pierwszym rzędzie na: pomiarze ilo-

ści przereagowanego gazu syntezowego, analizie gazu wchodzącego i wychodzącego (tzw. resztkowego), pomiarze ilości i rodzaju produktów.

Analizy gazu wykonywano na aparacie Orsata. Produkty ciekłe wykraplały się w odbieralniku umieszczonym u dołu rurki reakcyjnej. Pozostałe produkty wykraplały się w odbieralniku chłodzonym wodą bieżącą (+ 15°), a niższe węglowodory adsorbowano na węglu aktywnym. Co pewien okres czasu usuwano węglowodory z węgla przy pomocy przegrzanej pary wodnej i oznaczono ich ilość. Sposób ten nie różnił się przeto od standartowego już badania aktywności kontaktów do syntezy węglowodorów.

Celem zachowania przejrzystości zestawiono w poniższych tabelach tylko pewne charakterystyczniejsze dane. Są to:

- kontrakcja gazu syntezowego wyrażona w procentach
- konwersja tlenku węgla wyrażona w procentach
- wydajność wszystkich produktów w g/N m³ Sy-gazu
- ilość kogazyny w produktach w g/N m³ Sy-gazu (frakcja 200 — 350°)
- ilość parafiny twardej z ekstrakcji kontaktu w g/N m³ Sy-gazu.

Przedstawione wyniki są tylko fragmentem prac na odcinku uformowania powierzchni katalitycznej kontaktu żelazowego.

U w a g a

Kontrakcja gazu w czasie syntezy węglowodorów na katalizatorze żelazowym nie jest pełnym ilościowym wyrazem aktywności kontaktu z uwagi na fakt, iż w toku reakcji powstaje dwutlenek węgla, który obniża wartość kontrakcji.

U w a g a do tabeli 1 i 2

Po 300 godzinach podniesiono temperaturę syntezy do 222°. Po 600 godzinach podniesiono o dalsze 2°, utrzymując temperaturę 224°.

Co 500 godzin wykonywano ekstrakcję parafiny przy pomocy oleju ogrzanego do temperatury 200°C.

Wszystkie kontakty charakteryzowały się b. małą ilością wyprodukowanego metanu, która była rzędu 2 g/N m³ Sy-gazu.

Doświadczenie 2 (temp. aktywacji 250°). Pozostałe parametry jak w doświadczeniu 1. (tabele 3 i 4).

U w a g a

Pierwszą ekstrakcję przeprowadzono dopiero po 650 godzinach i tym należy tłumaczyć silny spadek aktywności, jaki zaznaczył się po 600 godzinach prawie we wszystkich 4 próbkach.

Ilość wyprodukowanego metanu była wyższa niż w doświadczeniu 1 i mieściła się w granicach 4 — 6 g/N m³ Sy-gazu.

Dyskusja i wnioski

Proces redukcji katalizatora żelazowego, będący w zasadzie ostatnim etapem przygotowania go do syntezy, należy prowadzić całkiem odmiennie niż np. katalizatora niklowego lub kobaltowego. Redukcję tych ostatnich prowadzi się wodorem w temp ok. 400°, co potwierdziły badania prowadzone w ostatnich latach w Instytucie Syntezy Chemicznej. Katalizatory niklowe lub kobaltowe w ten sposób redukowane dają w procesie syntezy produkty ciekłe już po kilku godzinach. Tak zwany „okres indukcji katalizatora” trwa tutaj bardzo krótko.

Jeśli opisany w niniejszej pracy katalizator żelazowy redukować wodorem w 400°C, otrzymuje się całkiem nieaktywny katalizator. Redukcja w temperaturze niższej niż 300° daje już aktywne kontakty, które jednak charakteryzują się długim okresem indukcji. Skrócenie czasu indukcji można uzyskać przez dodatek tlenku węgla do wodoru. W tym kierunku wykonano w Instytucie Syntezy Chemicznej szereg doświadczeń. Wynikało z nich m. in., że przy małych szybkościach objętościowych gazu w czasie redukcji uzyskuje się katalizatory o niskiej aktywności. Po kilku dobach pracy ulegają one zupełnie wysyceniu wysokotopliwą parafiną.

Jeżeli natomiast tenże katalizator poddać przez okres stosunkowo krótki (3 godz) działaniu różnych gazów przepływających przez warstwę kontaktu z większą szybkością objętościową, uzyskuje się już aktywne lub bardzo aktywne kontakty. Długość okresu indukcji zależna jest od rodzaju gazu oraz od temperatury. Zamieszczone wyniki, stanowiące tylko fragment prac podają optymalny zakres tej temperatury.

Wnioski, jakie się tu nasuwają są następujące:

1. Przy aktywacji gazami w temperaturze 220° najkrótszy okres indukcji uzyskuje się w wypadku stosowania mieszanki CO + H₂. Po dwóch dobach osiąga się już wysoki procent przereagowania tlenku węgla (91%).

Kontakt aktywowany mieszką H₂ + N₂ daje tego rodzaju konwersję tlenku węgla dopiero po 4 dobach. Aktywacja samym wodorem i azotem daje jeszcze dłuższy okres indukcji, przy czym ogólna aktywność kontaktów jest tu dużo niższa.

2. Aktywacja w temperaturze 250° skraca jeszcze silniej okres indukcji w wypadku stosowania mieszanki CO + H₂. Aktywność kontaktu jest jednak nieco niższa.

Okres indukcji w wypadku mieszanki H₂ + N₂, samego H₂ i N₂ ulega pewnemu wzrostowi.

3. Żywotność katalizatora aktywowanego mieszką CO + H₂ była niższa niż w wypadku mieszanki H₂ + N₂. Szybszy spadek aktywności zanotowano przy aktywacji w 250°.

Katalizatory aktywowane mieszką H₂ + N₂, N₂ i H₂ wykazywały dużo wyższą stabilność aktywności.

4. Katalizator aktywowany w 220° daje wyższe wydajności parafiny i ciężkiej kogazyny (200 — 350°) niż aktywowany w 250°.

5. Opracowany katalizator (przy zastosowaniu aktywacji w temperaturze 220° mieszką CO + H₂ lub H₂ i N₂) jest aktywny w syntezie węglowodorów pod ciśnieniem normalnym w temperaturze 220 — 224°.

Wydajność maksymalna produktów z tego kontaktu wynosi 115 g/N m³ Sy-gazu, średnio w ciągu 1000 godz. ponad 90 g/N m³.

Przy zastosowaniu tego katalizatora powstają minimalne ilości metanu.

Otrzymano 6.IV.55

Краткое изложение

Проведено формирование поверхности катализатора Fe-Cu-MgO путем термической активации, применяя несколько газов при температуре от 220° до 250°С. Наиболее повышенная активность катализатора достигалась при применении к каталитическому формированию смеси водорода и азота и также смеси водорода и окиси углерода. При применении азота и водорода получаются контакты, отличающиеся наиболее стабилизированной активностью. Максимальная конверсия окиси углерода во время синтеза при нормальном давлении равняется 95%.

Summary

The shaping of the catalytic surface of Fe-Cu-MgO catalyst has been carried out by thermic activation with some gases. The range of temperatures applied has been 220—250°. The highest activity of catalyst has been obtained by using for catalytic shaping the mixture of hydrogen and nitrogen, or of hydrogen and carbon oxide. By using nitrogen and hydrogen the catalysts of the most stabilised activity have been obtained. The maximum conversion of carbon oxide in synthesis under normal pressure has been 95%.

Literatura

1. F. Fischer, H. Tropsch, *Ber.* **60**, 1, 330 (1927)
2. BIOS, Rep. nr 60 (1945)
3. I. B. Rapoport, *Syntetyczne paliwa ciekłe*, Warszawa 1953
4. H. H. Storch, N. Golumbic, R. A. Anderson, *The Fischer-Tropsch and Related Syntheses*, London 1951
5. J. Murata, T. Yamata, *Brennstoffchemie*, **10**, (1943)
6. FIAT, Reel 116-x; CIOS, File XXXI-23, Item 30

Badania nad wpływem dodatków na szybkość azotowania karbidu wapniowego

J. Schroeder

Politechnika Wrocławska

661.842.621:661.54

W badaniach zastosowano termowagę sterowaną elektromagnetycznie. Stwierdzono ujemny wpływ na kinetykę azotowania karbidu takich dodatków, jak: czyste żelazo, białe żeliwo, dolomit, tlenki wapnia i magnezu. Zbadano wpływ 2, 4, 6, 8 i 10-procentowego dodatku CaCl₂ i stwierdzono jego znacznie intensywniejsze działanie w porównaniu z dotychczas stosowanym CaF₂. Zbadano szybkość azotowania gruboziarnistego karbidu opudrowanego CaCl₂.

Nad zagadnieniem wpływu dodatków na szybkość azotowania karbidu wapniowego pracowali już liczni autorzy, a przede wszystkim: Polzeniusz¹⁾, Bredig^{2, 3)}, Foerster⁴⁾ i Franck⁵⁾; jednakże w pracach dotychczas opublikowanych brak pewnych danych, które mogą mieć znaczenie dla praktyki przemysłowej.

Celem mojej pracy było zbadanie wpływu takich dodatków, o których działaniu (dodatnim względnie ujemnym) na kinetykę wiązania azotu przez karbid nic nie wiemy, jak również uzupełnienie wiadomości o dodatkach, których działanie jest już znane.

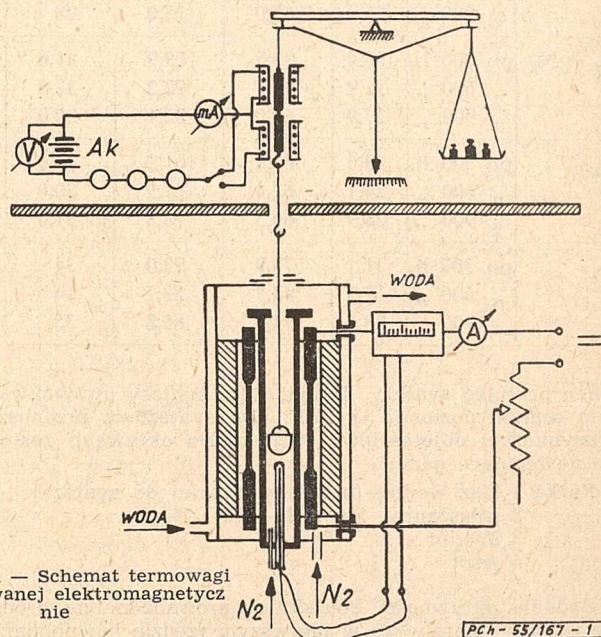
W badaniach nad kinetyką azotowania karbidu wapniowego stosowano dotychczas metodykę polegającą na pomiarach zmian ciśnienia azotu znajdującego się w zamkniętej przestrzeni reakcyjnej, w której umieszczano próbki karbidu poddawane procesowi azotowania.

Moje badania zostały oparte na pomiarach przyrostu masy azotowanych próbek karbidu. Przeprowadzanie pomiarów w czasie trwania reakcji azotowania zostało umożliwione dzięki zastosowaniu tzw. termowagi sterowanej elektromagnetycznie.

Zasadę działania termowagi obrazuje schemat (rys. 1), a zdjęcie fotograficzne (rys. 2) przedstawia całość aparatury. Zamiast lewej szalki wagi analitycznej zawieszono nić kwarcową, na której kolejno są podwieszane:

- 1) Dwa walce z miękkiego żelaza objęte dwiema cewkami zasilanymi prądem pobieranym z akumulatora.
- 2) Druk u dołu zakończony haczykiem, a sięgający poprzez otwory w podstawie wagi i w blacie stołu do przestrzeni ponad piecem.

- 3) Druk platynowy z zawieszonym na nim tygłem niklowym. Druk ten wraz z tygłem sięga w głąb pionowo ustawionego pieca silitowego.



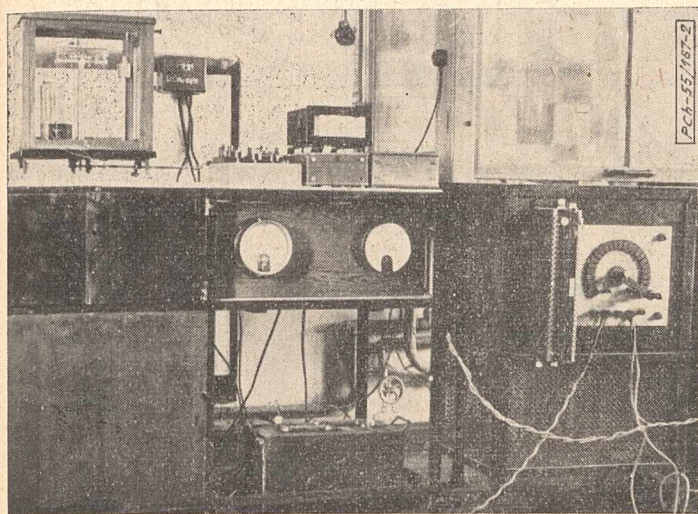
Rys. 1 — Schemat termowagi sterowanej elektromagnetycznie

PCh - 55/167 - 1

Tablica 1

Ilość i rodzaj dodatku	Ilość związanego azotu w gramach na 100 g karbidu w temperaturze 900° po upływie czasu:			
	1 godz	2 godz	3 godz	4 godz
Bez dodatków	1,68	3,30	4,48	5,44
2% CaF_2	7,40	10,55	12,28	13,60
2% CaCl_2	10,20	14,60	17,08	18,92
4% CaCl_2	20,10	23,34	24,00	—
6% CaCl_2	20,10	23,83	24,15	—
8% CaCl_2	23,37	24,54	—	—
10% CaCl_2	23,96	24,48	—	—

Przyrost czy ubytek masy kompensuje się przez doprowadzenie odpowiedniej ilości prądu do cewki górnej lub dolnej. Działanie przyciągające jednego z elektromagnesów na żelazne walce pozwala na spowodowanie wahań wagi do położenia zerowego. Ilość doprowadzonego prądu reguluje się za pomocą trzech opornic pracujących w sposób ciągły i mierzy za pomocą czułego miliamperomierza. Krzywa cechowania



Rys. 2 — Zdjęcie termowagi

pozwała na odczytanie przyrostów względnie ubytków masy odpowiadających wielkościom miliamperów odnotowanym w określonych odstępach czasu.

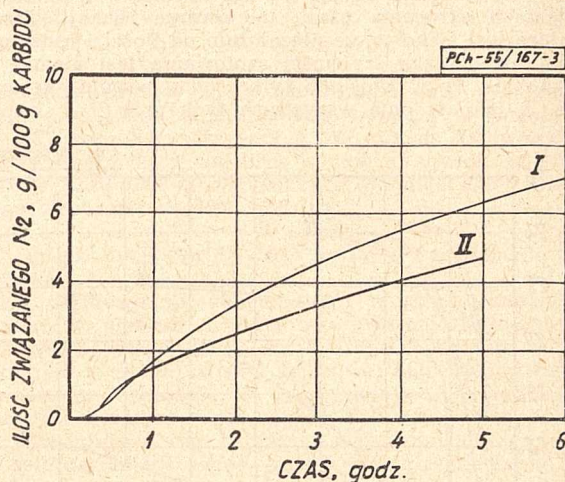
Pionowo ustawiony piec silitowy zaopatrzone jest w gazoszczelną rurę ogniotrwałą od góry otwartą a u dołu hermetycznie zamkniętą. U dołu rury znajduje się doprowadzenie azotu oraz wyprowadzenie końcówek termopary (Pt—Pt/Rh) tkwiącej w osłonie. Termopara sięga na około 1 cm poniżej dna tygla zawieszonego na wadze i jest połączona z termoregulatorem.

Do przestrzeni reakcyjnej wprowadzałem azot oczyszczony od śladów tlenu i wilgoci. Piec umieszczony jest w naczyniu o podwójnych ścianach stanowiących chłodnicę wodną. Do wnętrza naczynia również doprowadzałem azot, tak że cały piec pracował w atmosferze beztlenowej.

Tablica 2

Ilość i rodzaj dodatku	Temperatura, w której następuje zainicjowanie reakcji azotowania °C	Temperatura, po przekroczeniu której szybkość azotowania gwałtownie wzrasta °C
2% CaF_2	692	875
2% CaCl_2	655	760
4% CaCl_2	642	760
6% CaCl_2	620	720
8% CaCl_2	600	700

W badaniach, których wyniki pokrótce tutaj omówię, chodziło głównie o uzyskanie danych porównawczych. Dlatego też zmieniałem w poszczególnych próbach tylko rodzaj i ilość dodatków pozostawiając wszystkie inne parametry bez zmian. Wszystkie próby wykonałem na tym samym 67,2% technicznym karbidzie mielonym stosując każdorazowo odważkę około 25 g i azotując badany karbid w temperaturze 900°C. Sto-

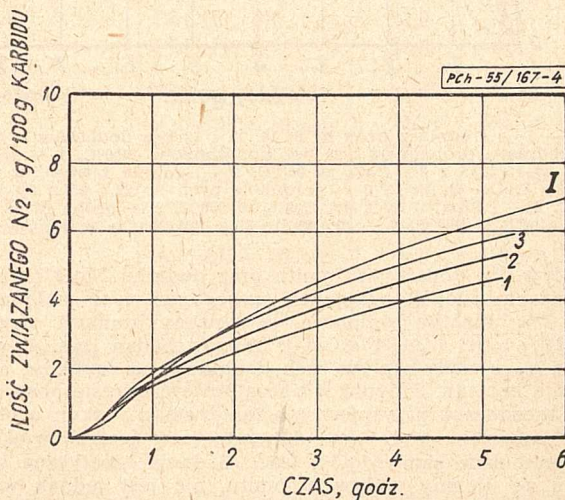


Rys. 3 — I karbid mielony bez dodatków, azotowany w 900°C, II — karbid mielony z różnymi ilościami żelaza białego i żelaza, azotowany w 900°C

sowałem również zawsze tę samą szybkość przepływu oczyszczonego azotu przez rurę, w której był zawieszony tygiel z próbkami karbidu.

Wszystkie operacje wstępne z karbidem, jak przesypywanie, przesiewanie, mieszanie z dodatkami itd., wykonywałem w atmosferze azotu pozbawionego wilgoci. Prostego urządzenia służącego do tego celu nie będę tutaj opisywał.

Przed rozpoczęciem badań przepłukuje się aparaturę azotem w ciągu co najmniej 2,5 godzin, zawiesza na wadze tygiel z badaną próbką karbidu, wagę taruje i rozpoczyna nagrzewanie



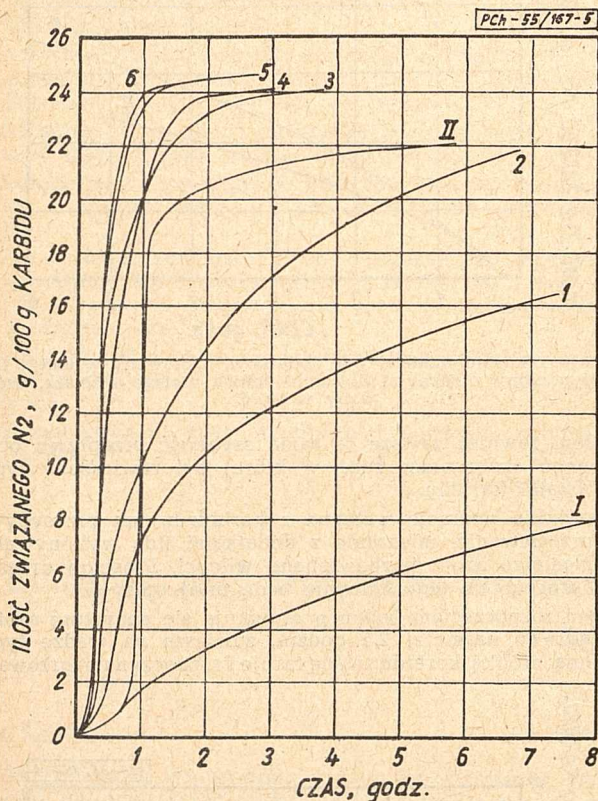
Rys. 4 — I — średnia z prób nr 10, 11, 12 i 9 bez dodatków w 900°C
1 — średnia z prób nr 28, 29 i 30 z 2% dodatkiem dolomitu w 900°C
2 — średnia z prób nr 31 i 32 z dodatkiem MgO w ilości odpowiadającej 2% dodatkowi dolomitu zawierającego 17, 24% MgO (w 900°C)
3 — średnia z prób nr 33 i 34 z dodatkiem CaO w ilości odpowiadającej 2% dodatkowi dolomitu zawierającego 34, 34% CaO (w 900°C)

pieca. Od momentu zapalenia pieca notuje się czas poszczególnych odczytów na miliamperomierzu i termoregulatorze. Wyniki przelicza się na 100 g badanego karbidu i przenosi na układ współrzędnych wykreślając krzywe szybkości azotowania.

W ten sposób zbadano między innymi:

- 1) Kinetykę azotowania karbidu bez żadnych dodatków wykreślając krzywą I (rys. 3, 4 i 5) jako średnią czterech prób.

- 2) Wpływ 0,5 i 1,0% dodatku żelaza (ferrum reductum p.a. — Merck) oraz 2,3 i 4% dodatku żeliwa białego. Stosowano oba te dodatki o granulacji odpowiadającej ziarnom przechodzącym przez sito o 4900 oczkach na cm^2 . Wyniki badań przedstawia wykres (rys. 3). Ujemny wpływ tych dodatków na szybkość azotowania karbidu stwierdza się tylko we wstępnym okresie tzw. indukcyjnym; w pierwszych okolo 45 minutach można by się dopatrzeć w niektórych badaniach skrócenia czasu inicjowania reakcji. Zastanawiające jest tylko to, że niezależnie od ilości i rodzaju obu dodatków obniżka szybkości azotowania jest niemal identyczna tak, że wykreślono tylko jedną wspólną krzywą II (rys. 3) jako średnią wszystkich tych prób.



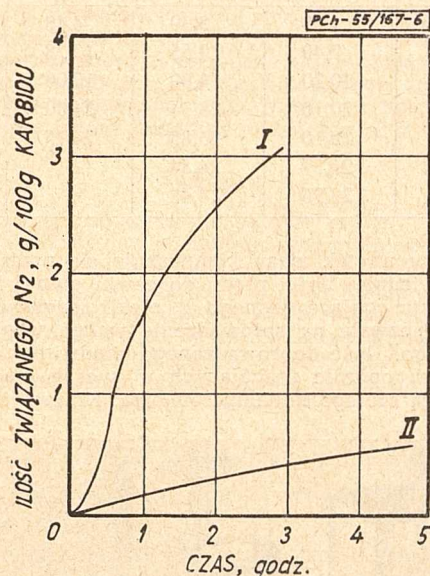
Rys. 5 — I — średnia z prób nr 9, 10, 11 i 12 bez dodatków w 900°C , II — średnia z prób nr 13 i 20 bez dodatków w 1000°C , 1 — średnia z prób nr 15 i 16 z 2% CaF_2 w 900°C , 2 — średnia z prób nr 17, 21 i 24 z 2% CaCl_2 w 900°C , 3 — średnia z prób nr 22 i 25 z 4% CaCl_2 w 900°C , 4 — próba nr 23 z 6% CaCl_2 w 900°C , 5 — próba nr 26 z 8% CaCl_2 w 900°C , 6 — próba nr 27 z 10% CaCl_2 w 900°C

- 3) Wpływ 2% dodatku dolomitu oraz dodatku MgO i CaO w ilościach odpowiadających zawartości tych składników w 2% dodatku dolomitu (stosowany dolomit zawierał 17,24% MgO i 34,34% CaO). Wyniki badań (rys. 4) wskazują na ujemny wpływ tych dodatków na szybkość azotowania karbidu. Jedynie w początkowym okresie obserwuje się nieznaczne przyspieszenie inicjowania reakcji azotowania wywołane dodatkiem dolomitu, a w jeszcze większym stopniu dodatkami MgO i CaO . Badania kinetyczne wskazują na ujemny wpływ dolomitu, nie jest jednak wykluczone, że w warunkach ruchowych w metodzie zapłonowej może się zaznaczyć dodatni wpływ tego dodatku wywołany działaniem rozluźniającym, co ułatwiałoby dyfuzję azotu.

- 4) Wpływ 2, 4, 6, 8 i 10% dodatku bezwodnego chlorku wapniowego oraz dla porównania próby z 2% dodatkiem fluorku wapniowego. Wyniki badań przedstawione na wykresie (rys. 5) wskazują na bardzo dodatni wpływ CaCl_2 na szybkość azotowania karbidu. Chlorek wapniowy działa znacznie intensywniej niż CaF_2 stosowany u nas dotychczas w przemyśle azotniakowym. Fakt ten charakteryzuje zestawienie wyników podane w tablicy 1.

Dodatni wpływ CaCl_2 przejawia się również w obniżeniu temperatury, w której następuje zainicjowanie reakcji, jak to widać z tablicy 2.

Należy podkreślić, że w badaniach wykonywanych na termowadze nie można mierzyć temperatury azotowanego karbidu, a więc dane zawarte w tablicy 2 odnoszą się do pomiarów temperatury pieca w chwili, gdy zauważono zainicjowanie reakcji względnie początek gwałtownego azotowania.



Rys. 6 — Azotowanie karbidu kruszonego o granulacji 1—2 mm w temp. 900°C

I — karbid opudrowany CaCl_2
II — karbid bez dodatków

Stosowanie chlorku wapniowego pozwoliłoby prawdopodobnie nieco obniżyć wysokie wymagania co do stopnia przemiatu karbidu, który ma być poddany procesowi azotowania. Wskazywałyby na to wyniki badań nad azotowaniem karbidu kruszonego o granulacji 1—2 mm bez żadnych dodatków (rys. 6) oraz tego samego karbidu „opudrowanego” chlorkiem wapniowym w ilości 1,66 i 1,72%.

Omówione tutaj wyniki badań obejmują tylko fragmenty wykonanej pracy.

Otrzymano 2.XI.54

Краткое изложение

В исследовательских работах применены электромагнитные весы для взвешивания при высоких температурах. Обнаружено отрицательное влияние на кинетику азотирования карбида таких добавок, как чистое железо, белый чугун, доломит, окиси кальция и магния. Исследовано влияние 2, 4, 6, 8 и 10-процентной добавки CaCl_2 и обнаружено его гораздо более интенсивное действие по сравнению с донине применяемым CaF_2 . Исследована скорость азотирования крупнозернистого карбида посыпанного CaCl_2 .

Summary

A thermo-balance with electromagnetic control has been used at investigation. The negative influence of such admixtures, as: pure iron, white iron, dolomite, calcium and magnesium oxides, on the kinetics of nitrogenating carbide has been established. It has been found, by studying the influence of adding 2, 4, 6, 8 and 10 percent of CaCl_2 , that, in comparison with the so far used CaF_2 , calcium chloride is much more effective. The rate of nitrogenating coarse-grained carbide, powdered with CaCl_2 , has been investigated.

Literatura

1. F. E. Polzeniusz, *Chem. Ztg.*, **77**, 958 (1907)
2. G. Bredig, *Z. Elektrochemie.*, **13**, 69 (1907)
3. G. Bredig, Freankel, E. Wilke, *Z. Elektrochemie*, **13**, 605 (1907)
4. F. Foerster, H. Jacoby, *Z. Elektrochemie*, **13**, 101 (1907)
5. H. H. Franck, F. Hochwald, G. Hoffmann, *Z. Elektrochemie*, **37**, 895 (1931)

Aktywacja krajowych rud darniowych do sporządzania mas wiążących do odsiarczania gazu syntezowego

W. Kramarz

Instytut Syntezy Chemicznej, Oddział w Oświęcimiu

66.074.376.8:665.581.2:662.341.1:661.183.9

Dla aktywacji rud darniowych, jako surowca do otrzymywania mas wiążących do odsiarczania gazu syntezowego, zastosowano nowo opracowaną metodę polegającą na obróbce termo-alkalicznej w autoklawie z nagłą ekspansją par. Stwierdzono, że nowa metoda ma duże znaczenie przede wszystkim dla rud mało aktywnych. W celach porównawczych zastosowano również sposoby uszlachetnienia polegające na prażeniu, szlamowaniu rud oraz na ich aktywacji za pomocą chromianu ołowiowego. Badano zależność aktywności tych rud od ich własności fizykochemicznych. Badania nad zdolnością odsiarczania mas wiążących z krajowych rud darniowych prowadzono w okresie do 2000 godzin.

Intensywne poszukiwania geologiczne lat ostatnich doprowadziły do znalezienia na terenie Polski bogatych złóż rud darniowych. Rudy te ze względu na zawartość żelaza dochodzącą do 50% mogłyby znaleźć zastosowanie tak w przemyśle hutniczym jak i chemicznym.

Celem mojej pracy było zbadanie możliwości zastosowania krajowych rud darniowych w przemyśle chemicznym, a spe-

kich rudach dochodzi do 50% nadając im niemalą wartość użytkową.

Rudy darniowe spotykamy tylko w strefie umiarkowanej i zimnej, w glebach o próchnicy kwaśnej. Koloidowe ciała próchnicowe tzw. humusy działają jako koloidy ochronne, utrzymując w ruchu związki żelazowe. Zole humusowe łącząc się z tlenem rozkładają się i wydzielają CO₂; redukują one połączenia żelazowe na żelazawe. Zole humusowe pod wpływem elektrolitów dwu i więcej wartościowych tracą się jako żele osiadające wśród cząstek gleby. Stwierdzono w nich obecność kwasów humusowych. Nasze rudy darniowe posia-

Tabela 1. Charakterystyka mas wiążących

Pochodzenie Sposób przy- rządzenia	Ciężar nasypo- wy g/l	Poro- wa- tość w %	Ście- ral- ność w %	Powierz. wł. w m ² /g	Zawar- tość pro- centowa części koloid.
Kolechowice					
Prażony w 400°	720	36	2,4	9,2	21
Autoklaw 10 atn	660	57	1,8	15,0	31
PbCrO ₄ 1%	610	45	1,9	10	19
PbCrO ₄ 10%	740	33	2,9	8	28
Strzyżew					
Prażony w 400°	590	39	2,4	8	28
Autoklaw 10 atn	520	45	1,9	12	35
PbCrO ₄ 1%	560	35	3,1	7	21
PbCrO ₄ 10%	620	44	0,9	9	23
Wilcze Kąty					
Prażony w 400°	720	28	2,1	7	28
Autoklaw 10 atn	680	49	1,9	14	42
PbCrO ₄ 1%	590	32	3,6	6	32
PbCrO ₄ 10%	630	30	1,9	12	36
Wólka Kątna					
Prażony w 400°	770	46	1,8	8	25
Autoklaw 10 atn	735	49	2,0	12	31
PbCrO ₄ 1%	680	46	1,0	9	22
PbCrO ₄ 10%	740	28	2,6	10	28

Tabela 2

Pochodzenie	Sposób przyrządzenia	Stopień odsiarczania ilość siarki w g/100 m ³ gazu		Żywotność w godzinach
		przed odsiar- czan.	po od- siarcza- niu	
Strzyżew	Prażony w 400°	21,6	4,8	520
	Autoklaw 10 atn	18,9	0,25	1200
	PbCrO ₄ 1%	22,5	2,1	620
	PbCrO ₄ 10%	21,6	0,18	1340
Kolechowice	Prażony w 400°	21,6	0,28	1520
	Autoklaw 10 atn	19,2	ślady	1450
	PbCrO ₄ 1%	22,5	1,8	830
	PbCrO ₄ 10%	21,6	0,24	1150
Wilcze Kąty	Prażony w 400°	19,5	2,5	820
	Autoklaw 10 atn	19,5	0,18	1560
	PbCrO ₄ 1%	20,2	3,5	820
	PbCrO ₄ 10%	20,2	0,21	1480
Wólka Kątna	Prażony w 400°	20,1	1,8	960
	Autoklaw 10 atn	20,1	0,22	1780
	PbCrO ₄ 1%	21,2	1,9	786
	PbCrO ₄ 10%	21,2	0,25	1576

cialnie aktywacja tych rud dla sporządzania mas wiążących do odsiarczania gazu syntezowego.

W ZCh Oświęcim stosuje się dotychczas importowaną masę Luksa pochodzącą z przeróbki boksytu wg metody Deville'a¹⁾. Masa ta zawiera α F₂O₃ · H₂O i nadmiar alkaliów, a po odpowiedniej przeróbce nadaje się bardzo dobrze do odsiarczania gazu do syntezy Fischera-Tropscha.

Krajowe rudy darniowe różnią się od masy Luksa składem chemicznym oraz własnościami fizykochemicznymi. Są to rudy tlenowe, tworzące się na bagniskach, podmokłych gruntach i stanowiące mieszaninę limonitu i ilu. Na łakach podmokłych i moczarach proces wytrącania wodorotlenku żelaza odbywa się bezpośrednio na roślinach i ich korzeniach, dając po skoagulowaniu i stwardnieniu pokład limonitu komórkowatego, tzw. rudę darniową²⁾. W takim procesie wytrącania wodorotlenku żelaza bardzo ważną rolę odgrywają bakterie żelaziste i pewne glony powodujące utlenianie, hydrolizę i rozkład organicznych związków żelaza³⁾. Zawartość żelaza w ta-

dają od 1,2% do 4,5% kwasów humusowych (oznaczone wg metody Kreulena za pomocą nadmanganianu⁴⁾).

Do badań stosowano złoża rud darniowych z następujących miejscowości:

- Kolechowice (woj. Lubelskie)
- Strzyżew (woj. Poznańskie)
- Wilcze Kąty (woj. Bydgoskie)
- Wólka Kątna (woj. Lubelskie)

Przygotowanie masy wiążącej

Rudę mielono, mieszano z 30% sody i poddawano następującym metodom aktywacji:

- przez prażenie,
- przez trawienie w autoklawie,
- przez dodawanie różnych ilości PbCrO₄,
- przez szlamowanie.

Następnie oznaczano własności fizykochemiczne tych mas, a mianowicie ciężar nasypowy, porowatość, ścieralność, powierzchnię właściwą oraz ilość części koloidalnych.

Otrzymane wyniki umieszczono w tabeli 1.

Stosowano następujące warunki pracy:

Temperatura odsiarczania 180—280°C sukcesywnie podnoszona w czasie pracy

Czas zetknięcia gazu z masą 5 sek

Szybkość przepływu gazu 40 l/godz

Grubość warstwy masy wiążącej 30 cm

Ciężar masy wiążącej 100 g

Skład odsiarczanego gazu: 7,2% CO₂; 0,4% O₂; 36,3% CO; 44,5% H₂; 2,8% CH₄; 8,8% N₂.

Jak widzimy z tabeli 1 masy trawione w autoklawie mają największą powierzchnię właściwą oraz najwyższą zawartość części koloidalnych. Stopień odsiarczania oraz żywotność mas sporządzanych czterema wyżej wymienionymi metodami podano w tabeli 2, w której zestawiono średnie wyniki wielu doświadczeń.

Wnioski ogólne

Tylko ruda z Kolechowic prażona w 400°C posiadała wymagane własności odsiarczające. Żywotność tej masy była też bardzo dobra. Uszlachetniania mas ze Strzyżewa, Wilczych Kątów i Wólki Kątnej nie można było przeprowadzić tą metodą.

Trawienie w autoklawie

Przeprowadzano uszlachetnianie rud pod różnym ciśnieniem (2,5 l 10 atn). Kilkakrotnie rozprężanie zawartości autoklawu powodowało nagłe wrzenie, co spulchniało masę odsiarczającą i zwiększało jej powierzchnię. Najlepsze wyniki osiągnięto przy stosowaniu ciśnienia 10 atn.

Aktywacja za pomocą chromianu ołowiowego

Masy z dodatkiem PbCrO₄ w ilości 1—2% nie wykazywały wymaganego stopnia odsiarczania. Dopiero dodatek 10% PbCrO₄ powiększył stopień odsiarczania oraz żywotność masy.

Ze względów ekonomicznych (trudna regeneracja PbCrO₄) metoda ta nie jest godna polecenia. Otrzymano 6.IV.55

Краткое изложение

Применен вновь разработанный метод, основанный на термощелочной обработке в автоклаве с внезапной экспансией паров, целью активации местных болотных руд как сырья для получения веществ вяжущих серу к десульфурации газа для синтеза. Установлено, что новый метод имеет большое значение прежде всего для малоактивных руд. Для сравнительных целей применены также способы обогащения этих руд обжигом, удалением шлама из болотных руд и также активацией их при помощи хромовокислого свинца. Исследована зависимость активности руд от их физико-химических свойств. Исследовательские работы по десульфурации полученных вяжущих серу веществ из местных болотных руд проводились в течение 2000 часов.

Summary

The activation of indigenous bog iron-ore as raw material for preparing binding masses for desulphuration of gas for synthesis has been carried out by a new method, consisting in thermo-alkalic treatment in autoclave with sudden expansion. It has been found that the new method is of special significance for ores of low activity. Besides, for comparison the other methods of refinement have been applied, including: roasting, sliming, and activating bog iron-ore with lead chromate. The connection between activity and physico-chemical properties of ores have been discussed. The investigation of the desulphurising ability of the prepared binding masses from indigenous bog iron-ore has been carried out during the periods up to 2000 hours.

Literatura

1. J. Zawadzki, *Technologia chemiczna nieorganiczna*, Warszawa 1949
2. J. Książkiewicz, *Geologia dynamiczna*, Warszawa 1952
3. Musierowicz, *Fizyczne własności gleb*, Warszawa 1948
4. R. Kreulen, *Brennstoffchemie*, 12, 651 (1931)

О получении термofосфату серпентинового в печи электрической

E. Błasiak

Instytut Syntezy Chemicznej, Oddział w Chorzowie

661.632.72:66.041.38

Podano krótką historię prac nad termofosfatami w Polsce i genezę metody serpentynowej. Opisano doświadczenia w skali laboratoryjnej i w skali półtechnicznej nad stapianiem różnych mieszanin fosorytu z serpentynem. Odkryto nieznaną dotychczas zależność między grubością ziarna termofosfatu powstałego przy chłodzeniu a rozpuszczalnością P₂O₅ w 2% kwasie cytrynowym (rozpuszczalność oznaczano w materiale przepisowo rozartym). W konkluzji zaznaczono, że uruchomienie produkcji technicznej termofosfatu tą metodą jest możliwe odrazu. Zaproponowano jako alternatywę pieca elektrycznego piec gazowy typu wannowego.

Zagadnienie produkcji nawozów fosforowych na drodze termicznej jest obecnie bardzo aktualne z powodu braku nawozów fosforowych i trudności powiększenia produkcji superfosfatu i supertomasyny przez wzgląd na deficytowy charakter kwasu siarkowego i sody. Badania nad termofosfatami podjęte były przed wojną przez Państwową fabrykę Związków Azotowych w Chorzowie, która wypuściła na rynek termofosfat sodowy pod nazwą supertomasyny. Po przerwie wojennej, przez wzgląd na potrzeby kraju jak również wiele nowych danych w literaturze, problem termofosfatów stał się jeszcze ważniejszy niż przed wojną. Zjednoczenie Przemysłu Nawozów Sztucznych, któremu podlegała produkcja wszystkich nawozów, opiekowało się również pracami badawczymi. W pierwszym etapie uruchomiona została produkcja supertomasyny, tym razem w piecach obrotowych, w nieczynnej od 1929 r. cementowni w Bonarce pod Krakowem. Po uruchomieniu fabryki w Bonarce w r. 1948, przystąpiono do wykonywania szerszego planu prac nad termofosfatami. Prace przeprowadzone były częściowo w Chorzowie, głównie w Bonarce, w skali laboratoryjnej, półtechnicznej i technicznej (poza tym prowadzone były próby w piecu rusztowym w Lipinach i Opolu).

Program prac, jak również częściowe omówienie ich wyników, utrwalone jest na piśmie w protokołach posiedzeń Rady dla Spraw Badawczych przy Zjednoczeniu Przemysłu Nawozów Sztucznych i narad roboczych w Bonarce. W program tych prac wchodziły m.in. badania nad ulepszeniem produkcji supertomasyny, zastosowaniem fosforytów krajowych w produkcji supertomasyny, odfluorowaniu fosforytów i produkcją termofosfatu magnezowego.

Najbardziej posunięte były badania w zakresie produkcji supertomasyny, nie zostały jednak zakończone. Do odfluorowania zamówiono projekt pieca w GBIO (nie był wykonany), następnie zamierzano wykonać badania od razu w skali technicznej w Bonarce. Niemożliwość pogodzenia badań z wykonaniem planów produkcyjnych zmusiło do zmiany decyzji i ostatecznie postanowiono zainstalować w Bonarce piec półtechniczny, na którym miały być wykonane próby odfluorowania. W sprawie termofosfatu magnezowego przeprowadzono korespondencję z PIG zapytując, czy w Polsce istnieją nadające się do eksploatacji złoża oliwinu lub serpentynu. Opracowano całkowicie zastosowanie dodatku fosforytu krajowego przy produkcji supertomasyny. Pracę zakończono próbą

mi pełnej produkcji technicznej które prowadzono w ciągu kilku dni. Próby te udowodniły możliwość stosowania dodatku fosforatów krajowych. Wyniki te nie zostały dotychczas wykorzystane.

Po zebraniu informacji o bogatych złożach serpentynu w Polsce i przeprowadzonej ich eksploatacji (w celu wydobycia magnezytu) zaczęto akcję w celu udowodnienia wielkich korzyści, jakie może dać użycie serpentynu do produkcji nawozu przez stapianie z fosforatami. Dobrą podstawą tej akcji stały się następnie rozpoczęte w drugiej połowie r. 1951 przygotowania do Zjazdu Surowcowego. Pierwsze prace laboratoryjne rozpoczęte zostały w Oddziale Chorzowskim Instytutu Syntezy Chemicznej w lecie 1952 r. Prace te przeciągnęły się dłużej niż zamierzano z powodu otrzymania niewłaściwych próbek skały zamiast serpentynu.

Dane z literatury

Podstawą termicznych metod przeróbki fosforatów na nawozy stały się badania, które wykazały, że słaba przyswajalność fosforatów spowodowana jest strukturą apatytową¹⁾. W celu otrzymania produktów dobrze przyswajalnych przez rośliny poddaje się fosforaty takiej przemianie, by apatytowa budowa siatki krystalicznej, która jest bardzo trwała i uporczywie się odtwarza, ulegała całkowitemu rozłożeniu. Stosowane są trzy sposoby przeróbki termicznej^{2,3)}. 1) Odpędzanie fluoru przy pomocy pary wodnej w wysokiej temperaturze. Czynnik apatytotwórczy, fluorek wapniowy, rozkłada się na tlenek wapniowy i tworzy się fosforan trójwapniowy, który jest dobrze przyswajalny przez rośliny. 2) Stapianie lub spiekanie z substancjami zawierającymi alkalia. Powstają przy tym fosforany alkaliczno-wapniowe CaNaPO_4 i CaKPO_4 , które nie tworzą apatytów mimo obecności fluoru w produkcie. Sposób ten jest empirycznie doskonale opanowany, ale przebieg procesu i skład chemiczny produktów nie jest jeszcze dokładnie wysświetlony. Badania w tym kierunku mogą dać ciekawe wyniki zarówno pod względem teoretycznym jak i praktycznym. 3) Stapianie z niektórymi związkami magnezu (MgO , MgCO_3 , MgSO_4 krzemiany). Szybkie chłodzenie stopu daje substancję bezpostaciową o charakterze szkliwa, stanowiącą bardzo dobry nawóz. Podobnie jak i poprzedni, sposób ten stosowany jest czysto empirycznie i dokładniejsze jego zbadanie może dać ciekawe wyniki pod względem naukowym.

Pierwsze badania nad termofosfatem magnezowym ogłoszone były stosunkowo niedawno, bo w r. 1943⁴⁾. Bardzo szybko (w r. 1946) doszło do technicznej produkcji nawozów fosforowych tego typu przez stapianie fosforatów z oliwinem i serpentynem^{5,6,7)}. O możliwości użycia tych minerałów, jak również magnezytu i dolomitu, wspomniano w pracy Zagwozdki i Bariłki ogłoszonej w 1947 r.¹³⁾. Dwie fabryki pracują w Stanach Zjednoczonych. Jedna stosuje serpentyn i produkuje 200 t nawozu dziennie, druga posługuje się oliwinem i produkowała 50 t dziennie w r. 1949, kiedy była w stadium znacznej rozbudowy. Zainteresowanie tą metodą objawia się w różnych krajach, jak tego dowodzą wzmianki w literaturze^{8,9,10,11,12)}. Szybka realizacja w skali technicznej i duże zainteresowanie, jakie wzbudziła ta metoda, tłumaczy się jej prostotą i taniością. Oliwin i serpentyn są minerałami, których głównym składnikiem jest krzemian magnezowy, przy czym serpentyn zawiera około 8% wody związanej chemicznie. W odpowiednich warunkach geologicznych wydobycie minerału może być bardzo tanie, a dalsza przeróbka polegająca na stopieniu w piecu elektrycznym, chłodzeniu stopu wodą, suszeniu i mieniu jest prosta i może być całkowicie zmechanizowana. O sposobie pracy fabryki stosującej serpentyn nie podano bliższych szczegółów. Natomiast produkcja przy użyciu oliwinu jest dość dokładnie opisana^{7,8)}. Zużycie prądu podane jest na 850 kWh na 1 t produktu. Przy stosowaniu serpentynu zużycie prądu będzie trochę większe ze względu na zawartość wody.

Ważniejsze szczegóły wykonanej pracy

Z przytoczonej literatury, a szczególnie z faktu, że między opublikowaniem pierwszej pracy badawczej (r. 1943) a wiadomością o uruchomieniu produkcji technicznej (r. 1946) upłynęło zaledwie 3 lata, wnioskować można, że proces przebiegał gładko i przedstawia się korzystnie pod względem kosztów produkcji. Z tego powodu, jak i ze względu na konieczność możliwie szybkiego zebrania danych potrzebnych do zaprojektowania produkcji w skali technicznej, postanowiono zakres badań ograniczyć do zebrania podstawowych danych.

Do badań użyto fosforytu pochodzącego z ZSRR o zawartości 39% P_2O_5 i dwu próbek serpentynu otrzymanego z kopalni w Grochowie na Dolnym Śląsku. Skład chemiczny serpentynu był następujący:

	1	2
MgO	37,86	42,32
CaO	1,95	2,25
SiO_2	40,98	39,60
Al_2O_3	1,63	1,57
Fe_2O_3	7,87	7,53
straty przy prażeniu	9,79	6,76

Jako orientacyjną podstawę do ustalenia wzajemnego stosunku surowców wzięto dane z literatury⁸⁾, według których stosunek molarny MgO do P_2O_5 w produkcie wynosi 2,3:1. Postanowiono więc badać mieszaniny zawierające od 60 cz. serpentynu w górę na 100 cz. fosforytu. Sporządzenie stopów fosforytu z serpentynem napotyka na dość duże trudności z powodu stosowania wysokiej temperatury (około 1500°), koniecznego działania stopu na wszystkie materiały ceramiczne i konieczności szybkiego chłodzenia.

Pierwsze orientacyjne próby wykazały od razu podstawowe znaczenie szybkości chłodzenia. Surowa mieszanina fosforytu z serpentynem w stosunku 100:61 badana przy pomocy konwencjonalnej metody na rozpuszczalnym P_2O_5 w kwasie cytrynowym wykazuje 12% rozpuszczalnego P_2O_5 . Jeżeli taką mieszaninę stopić i pozostawić do ostygnięcia na powietrzu, otrzymuje się 17% P_2O_5 rozpuszczalnego. Stopienie i wrzucenie do wody stopu już zestalonego, ale o temperaturze nie wiele niższej od temperatury topienia, daje produkt zawierający 20,4% P_2O_5 rozpuszczalnego, a więc bezwartościowy jako nawóz. Należało więc opracować taki sposób chłodzenia, ażeby zestalenie i ostygnięcie przebiegało równocześnie w bardzo krótkim czasie. W skali laboratoryjnej nie jest to łatwe, ponieważ stopy o tak wysokiej temperaturze zestalają się momentalnie po usunięciu źródła ciepła.

Ostatecznie ustalona technika pracy była następująca. Jako źródło ciepła używano łuku między dwoma elektrodami grafitowymi przy napięciu 30 — 50 V. W celu uniknięcia zanieczyszczenia stopu topienie wykonywano w łyżce wytłoczonej z blachy żelaznej, na której umieszczano ostrożnie warstwę badanej mieszaniny i później dalej wytapiano potrzebną ilość. W ten sposób, topienie odbywało się w naczyniu, którego ściany miały ten sam skład chemiczny co stop. Łyżka osadzona była na długiej ręczce i topienie wykonywano nad wysokim naczyniem z wodą, tak że lekki ruch ręką pozwalał na wlanie stopu cienkim strumieniem do wody. W zetknięciu z wodą materiał rozpada się na drobne kawałki wielkości mniej więcej 0,1 — 5 mm.

W pierwszej serii doświadczeń mieszano drobno zmielone surowce w różnych stosunkach, topiono i analizowano przeciętną próbkę.

Wyniki podane są poniżej

próba	fosforyt	serpentyn	Ilość rozpuszczonego P_2O_5 w procentach
1	100	61	62,0
2		61	64,3
3		61	70,4
4		75	83,4
5		80	89,3
6		85	97,0
7		82	87,3
8		70	78,7
9		85	85,4
10		85	88,1

Wyniki doświadczeń wykazują wzrost zawartości P_2O_5 rozpuszczalnego w miarę zwiększenia dodatku serpentynu, ale zależność nie jest jednoznaczna. Rozpuszczalność zależy nie tylko od składu mieszaniny ale i od innych czynników, z których najważniejszym jest szybkość chłodzenia. W czasie chłodzenia produkt rozpada się na ziarnka różnej wielkości i jest rzeczą jasną, że ziarnka drobniejsze muszą stygnąć szybciej od grubszych. Słuszność tego przypuszczenia wykazuje bar-

do dobrotniej niż zamieszczona tablica odnosząca się do mieszaniny 100 części fosforytu + 75 części serpentynu.

granulacja	rozpuszczalność
do 0,5 mm	100%
0,5 — 2,5	95,9%
powyżej 2,5	76,9%

Dalsze doświadczenia dały podobne wyniki. W celu uzyskania większej ilości drobnych ziarenek stosowano następnie wlewanie stopu do wody jak najcieńszym strumieniem i używano silny strumień wody uderzający z boku na stop wpadający do wody. W warunkach laboratoryjnych prowadzenie tego rodzaju doświadczeń jest dość trudne i dlatego otrzymywano wyniki niejednolite pod względem stopnia rozdrobnienia. W poszczególnych próbach udawało się otrzymać do 80% materiału w formie ziarenek do 2 mm. Zależność między rozpuszczalnością P_2O_5 a dodatkiem serpentynu i wielkością ziarna nie da się ująć w ścisłą regułę. Wyniki poszczególnych doświadczeń różnią się na ogół niewiele. Np. dla mieszaniny 100 części fosforu + 65 części serpentynu otrzymano następujące wyniki w P_2O_5 rozpuszczalnego.

	do 1 mm	1 — 2 mm	pow. 2 mm	P_2O_5 całk.
serpentyn 1	92,0%	88%	77,5%	23,6%
serpentyn 1	96,6%	94,8%	85,5%	24,0%
serpentyn 2	96,5%	88,6%	73,6%	24,1%

Konieczność szybkiego wykonania pracy nie pozwoliła na poszukiwanie bardziej szczegółowych zależności.

Opisane wyżej spostrzeżenia zależności między rozpuszczalnością P_2O_5 i wielkością ziarna otrzymanego przy chłodzeniu nie było dotychczas nigdzie opublikowane i będzie miało duże znaczenie w zastosowaniu do produkcji technicznej. Potrzeba nagłego chłodzenia stopu była znana ale nie wiadano, że miernikiem szybkości chłodzenia może być wielkość ziarna. Gruboziarnisty materiał o słabej rozpuszczalności może być przerobiony na dobry przez ponowne stopienie i oziębienie. Najprawdopodobniejszym wytłumaczeniem zależności między rozpuszczalnością i szybkością chłodzenia jest krystalizowanie apatytu przy chłodzeniu wolniejszym i tworzenie się bezpostaciowej szklistej masy przy chłodzeniu szybkim. Rzecz ta będzie jeszcze sprawdzona przy pomocy badań rentgenograficznych.

Badania w skali półtechnicznej

Brak pieca elektrycznego odpowiedniej wielkości w Chorzowie był powodem, że próby wykonano w piecu znajdującym się w Zakładach Elektrod Węglowych w Raciborzu. Instalację przygotował i pierwsze stopy prowadził inż. Kawa. Stopy prowadzono przy obciążeniu około 250 kVA. Użyto tych samych surowców co w doświadczeniach laboratoryjnych. Serpentin rozbito na kawałki do około 30 mm. Surowce ważono po 20 kg fosforytu pylistego i 14 kg serpentynu w kawałkach, z grubsza mieszano i napełniano nimi piec. Mimo dużej różnicy w stanie rozdrobnienia, topienie przebiegało gładko i szybko. W uzyskaniu odpowiedniego chłodzenia były duże trudności, ponieważ piec znajduje się w hali, w której ciśnienie wody jest bardzo niskie i trzeba było specjalnych urządzeń dla jego podwyższenia. Po napełnieniu pieca stopem przebijano otwór wyciekowy i wylewano stop do wody rozbijając go dwoma silnymi strumieniami wody. Mimo prymitywności urządzeń chłodzących, udało się w niektórych stopach uzyskać około 2/3 materiału o wielkości ziarna do 2 mm. Doświadczenia wykazały, że ilość drobnego produktu zależy od manipulowania przy chłodzeniu. Chłodzenie przy pomocy kilku strumieni wody pozwoli na pewno na całkowite rozbitcie stopu na materiał drobny o wysokiej rozpuszczalności. Zależność między rozpuszczalnością P_2O_5 a stopniem rozdrobnienia przy chłodzeniu (do analizy próbka była przepisowo roztrąta) była taka sama jak w doświadczeniach laboratoryjnych. W ogólności stwierdzić można, że w doświadczeniach w skali półtechnicznej nie wyłonił się żaden nowy problem, mimo znacznego powiększenia skali z szarż po kilkadziesiąt gramów na szarżę po stokilkadziesiąt kilogramów. Dalsze około 20-krotne powiększenie do skali produkcji technicznej może więc być wykonane bez ryzyka.

Stopione mieszaniny, zawierające fosfority i krzemionkę, redukują się w zetknięciu z węglem, przy czym wydzielający

się fosfor ulatnia się i spala na P_2O_5 . O stratach w zawartości P_2O_5 podczas topienia fosforytu z oliwem jest wzmianka w literaturze⁴⁾. W doświadczeniach laboratoryjnych strat nie stwierdzono, prowadzone one były w ten sposób, że węgle nie wchodziły do stopu. W piecu półtechnicznym elektroda o średnicy 150 mm zanurzona była w stopie, przy czym obserwowano wydzielanie się białych dymów P_2O_5 . Straty P_2O_5 zależały od szybkości pracy, przy szybkim topieniu i wypuszczeniu stopu różnica między obliczoną i znaną zawartością P_2O_5 pozostawała w granicach błędu analizy. Przy dłuższym pozostawieniu stopu w piecu (co się dość często zdarza z powodu trudności z urządzeniem wodnym) stwierdzono straty dość duże, bo dochodzące do 7—8% w stosunku do całkowitej zawartości P_2O_5 . Szczegółowych badań nad stratami fosforu nie prowadzono, ponieważ zależały one od sposobu pracy, rodzaju elektrod, gęstości prądu itp. i problem ten będzie musiał być przy zastosowaniu pieca technicznego specjalnie przestudiowany.

Wnioski

Doświadczenia w skali laboratoryjnej i półtechnicznej wykazały, że proces topienia fosforytów z serpentynem w piecu elektrycznym jest zgodnie z danymi z literatury prosty i łatwy do wykonania. Na podstawie wykonanego opracowania możliwe jest sporządzenie projektu instalacji technicznej i podjęcie produkcji na wielką skalę.

Próby orientacyjne wykazały, że możliwe jest użycie domieszki fosforytu krajowego. Wobec niskiej zawartości P_2O_5 w fosforytach krajowych, dodatek ich obniża procentową zawartość P_2O_5 w produkcie. Problem użycia fosforytów krajowych ma charakter raczej ekonomiczny niż techniczny.

Na podstawie danych z literatury produkcja termofosfatów magnezowych prowadzona jest tylko w piecach elektrycznych. Zastosowanie pieca elektrycznego jest u nas krytykowane ze względu na koszt energii elektrycznej i jej przejściowy brak. Należy jednak wziąć pod uwagę, że koszt energii stanowi tylko drobną część kosztów produkcji i wobec tego różnica w koszcie energii może być w dużej części skompensowana prostotą instalacji i pracy w piecu elektrycznym. Poza tym przyjęcie do kalkulacji niższej ceny energii uzyskać można przez wyłączenie pieców w okresach szczytów zużycia energii.

Obok pieca elektrycznego, wchodzić może w rachubę również zastosowanie pieca gazowego, typu wannowego, podobnego do pieców używanych do produkcji szkła w sposób ciągły. Równocześnie z pracą wyżej opisaną były wykonywane prace nad stapianiem fosforytów z serpentynem w Instytucie Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych. Sprawozdania z tych prac były już dawniej opublikowane^{14, 15)} Instytut Kwasu Siarkowego i nawozów Fosforowych przeprowadził w roku ubiegłym większą produkcję w skali półtechnicznej (1000 ton termofosfatu). Dane dotyczące rodzaju stosowanego pieca nie były podane w cytowanych artykułach i dopiero niedawno ujawniono, że chodzi tu o piec szybowy. W obecnym stadium trudno jest przeprowadzać porównania. Wadą pieca szybowego jest np. to, że piec ten wymaga zasilania surowcami o dość dużej równej granulacji.

Zresztą wszelkie porównania byłyby na razie przedwczesne, ponieważ wnioski wyciągane z doświadczeń w małej skali często są zawodne. Produkcja przy zastosowaniu technicznego pieca szybowego (który jest w budowie) wykaże, czy piec ten będzie mógł konkurować z tak prostym i wygodnym urządzeniem, jakim jest piec elektryczny.

Otrzymano 2.XI.54

Краткое изложение

Дан краткий исторический очерк работ относительно термofосфатов в Польше и изложено происхождение серпентинового метода. Описаны экспериментальные работы в лабораторном и политехническом масштабе по сплавлению различных смесей фосфорита и серпентина. Обнаружена неизвестная до настоящего времени зависимость величины термofосфатного зерна, образующегося во время охлаждения, от растворимости P_2O_5 в 2-процентной лимонной кислоте. (Растворимость определялась в правильно раздробленном материале). Сделан вывод, что продукция термofосфата в техническом масштабе по этому методу точно возможна. Предложена в качестве альтернативы электрической печи газовая печь

Summary

The history of Polish work on thermophosphates and the origin of serpentine method have been shortly described. Experiments of melting various mixtures of phosphorite with serpentine on laboratory and pilot plant scale have been discussed. The relation so far unknown between the size of grain of thermophosphate, obtained by cooling, and the solubility of P_2O_5 in citric acid has been found (the solubility has been determined in regularly grinded product). It has been concluded that the industrial production of thermophosphate by the given method can be started immediately. As an alternative for electric furnace a gas oven of bath type has been proposed.

Literatura

1. E. Błasiak, *Przegląd Chem.*, **2**, 94 (1938)
2. E. Błasiak, *Przegląd Chem.*, **5**, 98 (1947)
3. E. Błasiak, *Przem. Chem.*, **8(31)**, 520 (1952)
4. J. H. Walthall, G. L. Bridger, *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 774 (1943)
5. P. Caldwell, *Chem. Eng.*, **53**, 212 (1946)

6. P. Caldwell, *Chem. Eng.*, **54**, 214 (1947)
7. R. W. Noulton, *Chem. Eng.*, **56**, 102 (1949)
8. W. H. Waggaman, *Phosphoric Acid, Phosphates and Phosphatic Fertilizers*, New York (1952)
9. Shoichiro Nagai, Yoshiaki Kawazumi Takio Nakazawa, *J. Electr. Soc. Japan*, **18**, 192 (1950); *Chem. Abstr.*, **45**, 3108 (1951)
10. J. A. Hedvall, H. O. Gernandt, J. Akesson, *Trans. Chalmers Univ. Technol.*, Gothenborg, nr 100, 3 (1950); *Chem. Abstr.*, **45**, 4007 (1951)
11. Tah-Ho Huang, Young-Chao Yang, Taiwan Fertilizer Co, *Research Bull.*, nr 7 (1951); *Chem. Abstr.*, **46**, 4157 (1952)
12. Tah-Ho Huang, Ying-Lin Chen, Taiwan Fertilizer Co, *Research Bull.*, nr 10 (1952); *Chem. Abstr.*, **46**, 10514 (1952)
13. K. J. Zagwozdkin, N. A. Bariiko, *Z. prikl. Chim.*, **20**, 502 (1947)
14. K. Akerman, J. Dankiewicz, M. Dankiewicz, E. Gryglik, Z. Pletti, K. Przyłęcka, *Przem. Chem.* **9(32)**, 495 (1953)
15. K. Akerman, J. Dankiewicz, M. Dankiewicz, E. Gryglik, Z. Pletti, K. Przyłęcka, *Przem. Chem.*, **10(33)**, 460 (1954)

Przerób apatytu „Kola-koncentrat” na drodze mokrej za pomocą kwasu azotowego

W. Mazgaj i J. Kwiecień

Instytut Syntezy Chemicznej, Oddział w Tarnowie

661.632.12

Opisano prace przeprowadzone przez Instytut Syntezy Chemicznej, Oddział w Tarnowie, nad otrzymywaniem precypitatu w skali półtechnicznej i produkcyjnej. Scharakteryzowano proces technologiczny i podano bilanse materiałowe i wynikową kalkulację. Omówiono stronę ekonomiczną procesu. Wspomniano o metodzie przerobu odpadków fluorokrzemianu sodowego na fluorek sodu i o możliwościach wykorzystania ziem rzadkich zawartych w apatytycie.

Cel pracy i wnioski

Celem niniejszej pracy było wykazanie możliwości technologicznych otrzymywania precypitatu w skali produkcyjnej na podstawie wyników osiągniętych w skali laboratoryjnej, ćwierćtechnicznej i z produkcji doświadczalnej oraz podkreślenie wybitnej poprawy strony ekonomicznej tego procesu przez wprowadzenie podanych poniżej zmian technologicznych, polegających na wykorzystaniu odpadków, wyeliminowaniu wapniaka itd.

Na podstawie przeprowadzonych w latach 1952/53 doświadczeń w skali półtechnicznej stwierdzono, że przemysłowa produkcja precypitatu jest możliwa przy ścisłym przestrzeganiu ustalonych na instalacji półtechnicznej parametrów technologicznych i zabezpieczeniu dostawy surowców o odpowiedniej jakości (przede wszystkim odpowiedni wapniak do strącania precypitatu).

Należy zwrócić uwagę na fakt, że produkcja precypitatu w porównaniu z takimi nawozami sztucznymi, jak saletra wapniowa czy saletrzak, jest bardzo skomplikowana i uciążliwa; wystarczy wspomnieć o takich operacjach, jak filtrowanie precypitatu i fluorokrzemianu¹⁾.

Prace badawcze ostatnich miesięcy wykazały, że:

1. Zagadnienie odpowiedniej jakości wapniaka może być wyeliminowane, jeżeli przerobimy saletrę wapniową po-precypitową na azotan amonowy i $CaCO_3$.
2. Odpada kłopotliwy i technologicznie trudny do przeprowadzenia przerób saletry wapniowej po-precypitowej.
3. Stosowanie daleko tańszej sody zamiast dotychczas stosowanego azotanu sodowego obniża wydatnie koszty własne.
4. Przerób odpadków na cenny fluorek sodowy podnosi wybitnie rentowność tego procesu. To samo dotyczy ewentualnego wyodrębnienia ziem rzadkich.

Uzasadnienie obranej drogi

Konieczność produkcji precypitatu można uzasadnić szeregiem następujących faktów:

1. Możliwość zaoszczędzenia stosowanego powszechnie do produkcji niektórych nawozów fosforowych wybitnie deficytowego surowca (kwasu siarkowego) i zastąpienie go przez kwas azotowy, wykorzystując przy tym energię chemiczną tego ostatniego.

2. Wysoka wartość precypitatu jako nawozu fosforowego, specjalnie dla gleb piaszczystych.

3. Możliwość całkowitego wykorzystania na tej drodze do celów nawozowych zarówno P jak i Ca z wysokowartościowego surowca, jakim jest apatyt „Kola-koncentrat”.

4. Wykorzystanie zanieczyszczeń zawartych w apatytycie „Kola-koncentrat”, jak fluor, ziemie rzadkie itd.

Cechą charakterystyczną produkcji precypitatu jest to, że rozpuszczalnia apatytu oraz defluoryzacja pracują systemem ciągłym, a wytrącalnia precypitatu — periodycznym.

Jeśli chodzi o wytrącenie precypitatu, to zarówno metoda przedwojennego Laboratorium Badawczego w Mościcach (obecnie Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego w Tarnowie) jak i Radziecka „Niuiif”²⁾ przewidywały wytrącanie precypitatu systemem ciągłym w szeregu reaktorów ustawionych kaskadowo i połączonych ze sobą rurami przelewowymi.

Ze względu na to, że w szeregu prób stwierdzono niedo-
godności a nawet trudności technologiczne przy zastosowaniu tego systemu, przyjęto metodę periodycznego wytrącania precypitatu i opracowano odpowiedni reaktor do tego celu.

System periodyczny wytrącania — jakkolwiek mniej wydajny od ciągłego — zapewnia lepsze wykrystalizowanie precypitatu, co w znacznym stopniu ułatwia filtrowanie oraz przemycanie precypitatu na filtrze. Precypitat dobrze przemity (uwolniony od nadmiaru saletry wapniowej) szybciej się suszy w suszarkach i jest mniej higroskopijny od złe przemitygo (higroskopijność wzrasta się ze wzrostem zawartości saletry wapniowej w produkcie).

Surowce

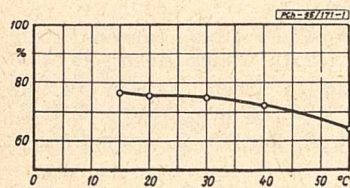
Podstawowymi surowcami stosowanymi przy produkcji precypitatu są:

1. apatyt flotowany Kola,
2. kwas azotowy techniczny,
3. mączka wapniakowa,
4. saletra sodowa techniczna (obecnie stosowana jest tańsza soda amoniakalna).

Produkty uboczne stanowią fluorokrzemian sodowy zanieczyszczony resztkami nierozpuszczalnymi (tzw. błotem poapatytowym) i saletra wapniowa.

Proces technologiczny otrzymywania precypitatu

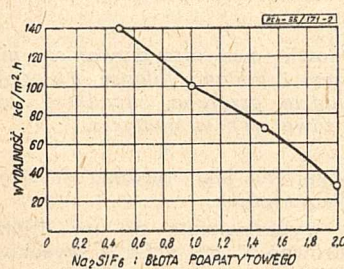
Produkcja precypitatu, czyli drugorzędowego fosforanu wapniowego $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, polega zasadniczo na rozłożeniu apatytu Kola przy pomocy 49-procentowego kwasu azotowego i zobojętnieniu otrzymanego tą drogą kwasu fosforowego za pomocą zawiesiny drobno zmielonego kamie-



Rys. 1. Zależność stopnia osadzania F od temperatury wysalania Na_2SiF_6

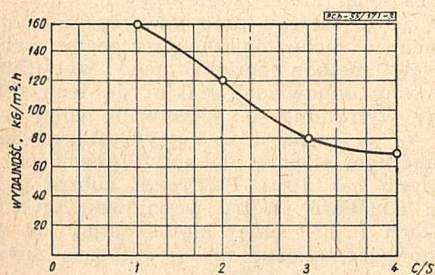
nia wapniakowego w roztworze saletry wapniowej:

- $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6 + 20\text{HNO}_3 = 6\text{H}_3\text{PO}_4 + 10\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HF}$
- $6\text{H}_3\text{PO}_4 + 10\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{CaCO}_3 = 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 10\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow 3\text{CaHPO}_4 + 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 10\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$



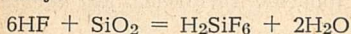
Rys. 2. Zależność wydajności filtru kwasoodpornego od stosunku Na_2SiF_6 do błota poapatytowego w pulpie

Na specjalną uwagę zasługuje trzecia podana reakcja, tj. hydroliza powstającego fosforanu jednowapniowego. Przeoczenie tego punktu, co ma normalnie miejsce przy wytrącaniu systemem ciągłym, uniemożliwia jednolite prowadzenie tego procesu w skali produkcyjnej.



Rys. 3. Zależność wydajności filtru kwasoodpornego od stosunku fazy płynnej (c) do fazy stałej (s) w pulpie

Niezależnie od reakcji zasadniczych zachodzą jeszcze reakcje uboczne. Np. tworzący się w pierwszym stadium procesu HF reaguje z SiO_2 dając H_2SiF_6 w myśl reakcji:



Utworzony H_2SiF_6 trzeba usunąć z roztworu, gdyż w dalszym ciągu procesu technologicznego obecność tego związku utrud-

Tablica 1. Wyniki badań w skali laboratoryjnej nad otrzymywaniem precypitatu z apatytów „Kola — koncentrat” — przy pomocy 49-procentowego kwasu azotowego

Oznaczenie pracy	Błoto poapatytowe			Ług macierzysty przed wytrąc. F			Ług macierzysty po wytrąceniu F			Osad Na_2SiF_6			Przesącz			Precypitat				
	Reszta nie-rozp. %	H_2O %	P_2O_5 %	P_2O_5 %	N_2O_5 %	F %	P_2O_5 %	N_2O_5 %	F %	F %	H_2O %	Części nie-rozp. %	P_2O_5 %	N %	Ca %	P_2O_5 og. %	P_2O_5 cytr. %	H_2O %	N_2O_5 %	P_2O_5 rozp. %
Doświadczenie 1/I.I.S (zobojętnienie CaCO_3)	69.04	14.58	2.45	11.28	29.7	0.64	10.05	28.8	0.10	56.62	1.11	—	0.38	6.10	7.77	44.9	43.40	2.69	1.8	96.7
Doświadczenie 2/I.I.S (zobojętnienie CaCO_3)	73.65	10.72	6.32	11.24	28.2	0.73	10.07	27.8	0.11	55.88	1.9	—	0.60	6.07	8.39	42.39	41.4	2.06	1.3	97.7
Doświadczenie 3/I.I.S (zobojętnienie CaCO_3)	68.49	13.63	9.7	11.20	28.5	0.63	10.09	28.0	0.14	55.0	1.3	—	0.67	6.1	8.01	43.7	42.3	2.0	3.5	97.2
Doświadczenie 4/I.I.S (zoboj. mlekiem wapien.)	59.76	12.65	2.84	11.25	29.0	0.70	10.31	27.8	0.06	57.4	0.96	3.2	—	—	—	38.35	34.47	3.56	11.5	90.0
Doświadczenie 5/I.I.S (zoboj. mlekiem wapien.)	75.43	11.24	5.7	11.23	29.0	0.66	10.33	28.2	0.08	57.37	1.57	3.25	ślady	5.8	7.86	39.40	37.40	5.62	6.9	95.0
Doświadczenie 6/I.I.S (zoboj. mlekiem wapien.)	84.03	10.71	5.16	11.33	29.3	0.62	10.17	28.2	0.11	59.28	1.54	9.04	ślady	5.74	8.15	41.70	38.50	4.50	5.0	92.4
Doświadczenie 7/I.I.S (zobojętnienie CaCO_3)	79.38	12.66	6.04	11.3	29.0	0.60	10.02	28.2	0.07	54.27	1.53	6.37	0.94	6.31	8.40	41.46	40.97	3.37	3.94	98.82
Doświadczenie 8/I.I.S (zobojętnienie CaCO_3)	63.47	8.87	7.69	11.36	29.3	0.65	10.03	28.9	0.18	54.39	0.73	—	0.22	6.54	8.95	42.10	41.75	5.60	1.78	99.20

Srednia wydajność P_2O_5 (w odniesieniu do P_2O_5 zawartego w apatycie) — około 95%/o
Srednia wydajność N — około 97%/o

Tabela 2. Wyniki badań w skali ćwierćtechnicznej nad otrzymywaniem precypitatu z apatytów „Kola-koncentrat” — przy pomocy 49-procentowego kwasu azotowego

Oznaczenie pracy	Błoto poapatytowe		Ług macierzysty przed wytrąc. F				Łup macierzysty po wytrąceniu F				Osad Na ₂ SiF ₆			Przesącz			Precypitat				
			P ₂ O ₅ %	N ₂ O ₆ %	F %	P ₂ O ₅ %	N ₂ O ₆ %	F %	F	N ₂ O ₆ %	P ₂ O ₅ %	Ca %	P ₂ O ₅ og. %	P ₂ O ₅ cytr. %	H ₂ O %	N ₂ O ₆ %	P ₂ O ₅ rozp. %				
	Reszta nie-rozp. %	H ₂ O %	P ₂ O ₅ %	P ₂ O ₅ %	N ₂ O ₆ %	F %	P ₂ O ₅ %	N ₂ O ₆ %	F %	H ₂ O %	Części nie-rozp. %	P ₂ O ₅ %	N %	Ca %	P ₂ O ₅ %	H ₂ O %	N ₂ O ₆ %	P ₂ O ₅ rozp. %			
Doświadczenie nr 1/I.S (zobojętnienie CaCO ₃)	69.0	23.1	7.7	11.1	29.2	0.5	9.7	28.3	0.18	50.7	5.7	20.8	0.22	5.9	—	—	38.2	37.4	8.4	2.3	98.0
	72.3	13.3	4.0	11.3	29.3	0.63	10.1	28.7	0.12	56.8	3.1	17.5	0.38	5.8	7.8	7.8	42.6	42.2	7.3	0.9	99.0
	73.3	13.1	3.3	11.3	29.7	0.58	9.9	29.2	0.2	56.0	2.7	17.0	ślady	5.8	8.2	8.2	44.7	43.3	3.2	1.2	96.8
	75.0	8.28	3.9	11.3	29.6	0.70	10.0	29.7	0.16	53.0	2.9	15.2	0.60	5.3	8.7	8.7	43.2	40.8	3.6	4.8	94.3
	71.7	13.1	5.3	11.0	29.0	0.60	10.17	29.3	0.14	48.7	2.5	16.8	ślady	6.0	9.6	9.6	42.3	40.0	1.7	3.9	94.6
Doświadczenie nr 8/I.S (zobojętnienie CaCO ₃)	65.4	11.3	2.7	11.2	29.6	0.62	10.1	27.0	0.18	53.2	3.0	20.9	0.23	6.0	8.8	8.8	42.2	41.7	3.0	2.7	98.7
	66.0	14.2	4.7	11.2	30.0	0.65	10.0	28.8	0.13	56.1	2.8	17.5	ślady	6.0	8.7	8.7	44.1	42.5	2.4	1.0	96.4

Srednia wydajność P₂O₅ (w odniesieniu do P₂O₅ zawartego w apatycie) — około 95%
Srednia wydajność N — około 96%

nia znacznie filtrowanie precypitatu. Usuwanie to przeprowadza się za pomocą roztworu NaNO₃ (obecnie tańszą sodą amoniakalną):

$$\text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{NaNO}_3 = \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2\text{HNO}_3$$

Otrzymany fluorokrzemian sodowy, praktycznie nierozpuszczalny, wypada z roztworu i zostaje usuwany razem z częściami nierozpuszczalnymi (tzw. błotem poapatytowym) ze środowiska reakcji i następnie filtrowany.

Zależność stopnia osadzenia Na₂SiF₆ od temperatury jego wysalania przedstawia wykres na rys. 1.

Wykresy na rysunkach 2 i 3 przedstawiają zależność wydajności filtru kwasoodpornego od stosunku Na₂SiF₆ do błota poapatytowego w pulpie i od stosunku fazy ciekłej (c) do fazy stałej (s) w pulpie.

Zdefluoryzowany kwas fosforowy — po nadaniu mu odpowiedniego stężenia jest traktowany zawiesiną wapniakową, w wyniku czego wytrąca się precypitat. Ten zostaje odfiltrowany od salety wapniowej na filtrach obrotowych i po przemyciu suszony w suszarkach do zawartości ok. 10% wody. Po zmieleniu produkt gotowy pakowany jest do worków papierowych.

Tablice 1 i 2 przedstawiają wyniki otrzymane przy pracach badawczych w skali laboratoryjnej i ćwierćtechnicznej.

Jak widzimy przebieg defluoryzacji — bardzo istotny dla tego procesu — zachodzi pomyślnie w skali ćwierćtechnicznej; uzyskano wyniki zgodne ze skalą laboratoryjną. Wydajności azotu i P₂O₅ są dobre i powtarzalne (nie wykazują odchyleń). Podane rozpuszczalności P₂O₅ odnoszą się do 2% kwasu cytrynowego.

Sprawa rozpuszczalności w cytrynianie amonowym względnie w kwasie cytrynowym jest jeszcze u nas, podobnie jak i w innych krajach, otwarta. Istnieje dotychczas rozbieżność zdań co do tego, czy przyjąć rozpuszczalność P₂O₅ w kwasie cytrynowym, w cytrynianie amonowym, czy też w cytrynianie amonowym buforowanym przez kwas cytrynowy. Głos decydujący będzie tutaj miało rolnictwo doświadczalne.

Schemat instalacji produkcyjnej precypitatu przedstawiono na rysunku 4.

W produkcji precypitatu spotykamy się z następującymi stadiami operacyjnymi³⁾:

- wyładowanie apatytu, transport do suszarki, suszenie apatytu i magazynowanie,
- transportowanie (pneumatyczne) apatytu do bunkra w rozpuszczalni,
- rozpuszczanie apatytu,
- defluoryzacja kwasu fosforowego,
- przygotowanie zawiesiny (transport pneumatyczny zmielonego wapniaka i dodatkowe mielenie w młyńnie mokrym, mieszanie uzyskanej pasty wapniakowej z popłuczkami poprecypitatuowymi z filtrów),
- wytrącanie precypitatu,
- filtrowanie precypitatu,
- suszenie precypitatu,
- wykańczanie gotowego produktu (mielenie, ważenie, workowanie i magazynowanie),

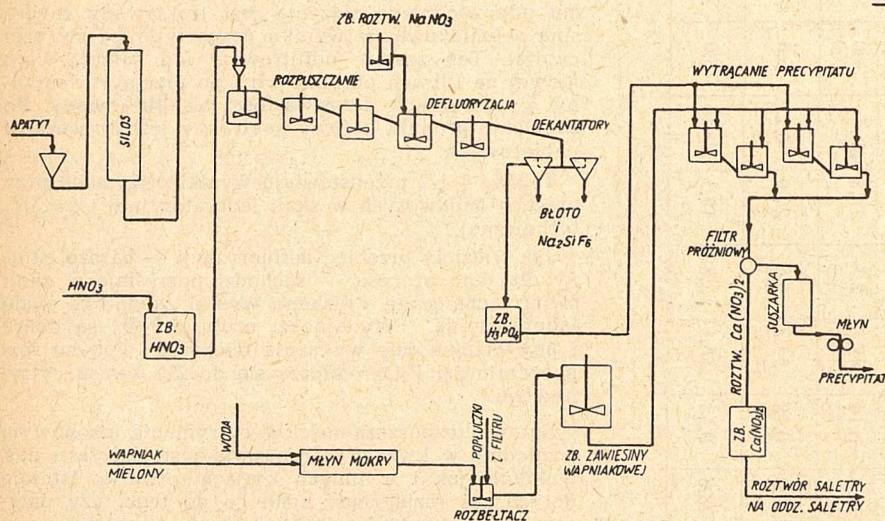
Apatyt Kola (ZSRR) dostarczany jest wyprażony zmielony i flotowany w postaci szarej mączki, jako tzw. „Kola-koncentrat”.

Suszenie apatytu na miejscu stosuje się, aby umożliwić magazynowanie w silosach (suchy nie zbija się) i stopniowe czerpanie do produkcji; nadto dozowanie wilgotnego za pomocą wag dozujących do rozpuszczalnika staje się nieregularne, a przy dużej wilgotności apatytu w ogóle niemożliwe.

Rozpuszczanie apatytu przeprowadza się w pięciu kaskadowo ustawionych reaktorach wykonanych z blachy kwasoodpornej i zaopatrzonych w szybkoobrotowe mieszadła. Reaktory połączone są ze sobą rurami przelewowymi.

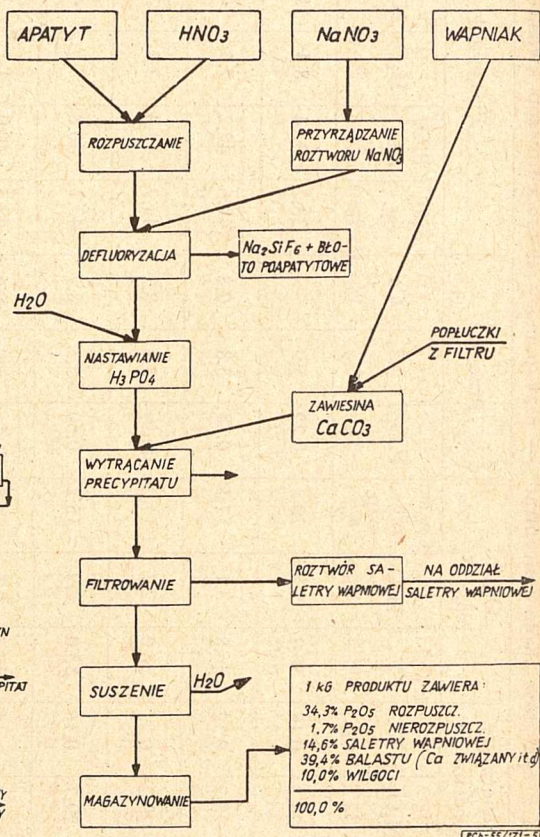
Roztwór pokonwersyjny z rozpuszczalni, składający się z H_3PO_4 , $Ca(NO_3)_2$, H_2SiF_6 oraz pozostałości stałych, wypływający z piątego reaktora rozpuszczalni zlewa się do zbiornika pośredniego; stąd zostaje on przełoczony przy pomocy pompy odśrodkowej do pierwszego z trzech ustawionych kaskadowo mieszalników. W mieszalnikach tych po dodaniu 35-procentowego roztworu $NaNO_3$ (obecnie 19-procentowego roztworu Na_2CO_3) następuje przeprowadzenie H_2SiF_6 w Na_2SiF_6 i wytrącenie tej soli. Zawartość trzeciego mieszalnika przelewa się do zbiornika pośredniego, skąd pompa podaje ją do jednego z dekantatorów celem oddzielenia roztworu od pozostałości poapatytowych i Na_2SiF_6 . Roztwór zwany kwasem fosforowym „odfluoryzowanym” zlewa się z dekantatorów do zbiornika pośredniego, a pozostałości poapatytowe, tzw. błoto i Na_2SiF_6 gromadzące się na dnie stożka dekantatorów, odbierane są okresowo.

Kwas fosforowy odfluoryzowany doprowadza się przed precipitowaniem za pomocą wody do stężenia 130 g P_2O_5/l .



Rys. 4. Schemat produkcji precipitatu (fosforanu dwuwapniowego)

Odbierany z filtrów precipitat zawiera jeszcze duże ilości wody (około 35–40%) i suszy się go w suszarkach karuzelowych Büttnera (w temperaturze 70°C) za pomocą strumienia gorącego powietrza. Produkt opuszczający suszarki powinien zawierać maksymalnie 10% wody.



Rys. 5. Schemat produkcji precipitatu

Nastawiony kwas fosforowy zostaje okresowo pobierany przy pomocy pompy odśrodkowej do reaktorów wytrącalni precipitatu.

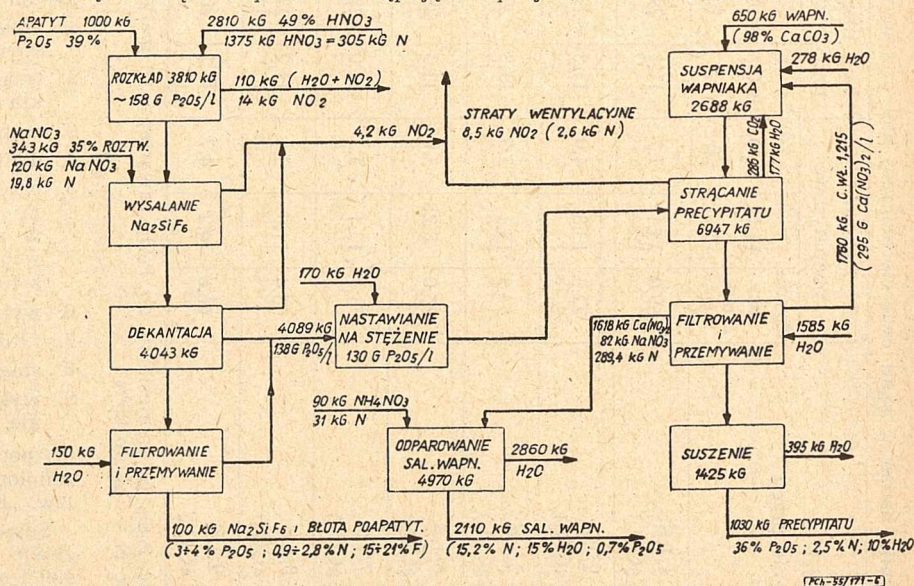
Wytrącanie precipitatu przeprowadza się za pomocą zawiesiny wapniakowej. W młynach mokrych mączka wapniakowa zostaje — po uprzednim zmieszaniu z odpowiednią ilością wody — zmielona dodatkowo i w postaci pasty opuszcza młyn. Otrzymaną pastę rozrabia się popłuczkami poprecypitatuowymi z filtrów.

Zawiesina jest podawana przez pompy odśrodkowe do działu wytrącania precipitatu na tzw. rozdzielacz, z którego pod własnym ciężarem spływa do reaktorów ze stali KNR i kadzi drewnianych, które służą do wytrącania precipitatu.

Instalacja do wytrącania precipitatu składa się z sześciu zespołów. W skład zespołu wchodzi jeden reaktor i połączona z nim kadź drewniana. Reaktory jak i kadzie posiadają mieszadła. Zespół reaktor-kadź pracuje w ten sposób, że do reaktora wprowadza się 6,5 m³ nastawionego kwasu fosforowego i w ciągu około 2,5 godzin dozuję się zawiesinę wapniakową do określonej analitycznie „kwasowości” zwracając dokładną uwagę na „punkt hydrolizy” fosforanu jednowapniowego do precipitatu i H_3PO_4 . Następnie zawartość reaktora przechodzi do niżej położonej zespołowej kadzi, gdzie następuje dalsze dodawanie zawiesiny aż do osiągnięcia kwasowości „O” (pH = 4,8 — 5,0), co oznacza koniec precipitowania. Całkowity czas wytrącania jednej szarży wynosi około 5—6 godzin. Na filtrach zostaje precipitat odsączony od roztworu azotanu wapniowego i przemyty ciepłą wodą. Roztwór azotanu wapniowego przechodzi do zbiorników żelaznych, a z nich na oddział saletry wapniowej, gdzie zostaje przerezonowany na nawóz sztuczny — saletrę wapniową.

Ostatnie stadium procesu produkcji to mielenie precipitatu i pakowanie do worków.

Schemat produkcji precipitatu (rys. 5) podaje poszczególne jej etapy. Opracowany na podstawie naszych badań bilans materiałowy tego procesu przedstawiono na rys. 6. Uzyskano następujące wydajności: 95% P_2O_5 ; 88,7% N.



Rys. 6. Bilans materiałowy produkcji precipitatu

Trudności z aparaturą

Po sześciomiesięcznym ruchu zaobserwowano w aparaturze zjawiska korozji i erozji.

Pierwsze objawy korozji wystąpiły na filtrach „Imperial”. Stwierdzono mianowicie, że siatki żelazne (zarówno grube jak cienkie) na poszczególnych sektorach filtrów uległy koro-

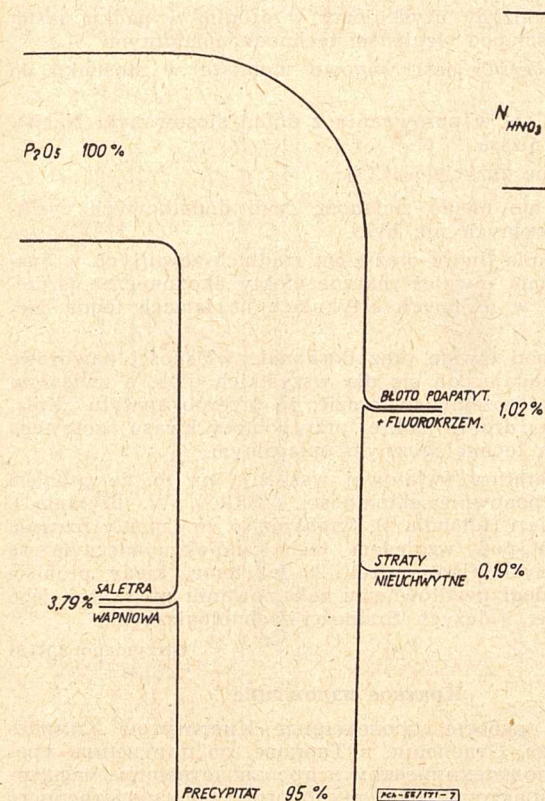
zji, która spowodowała najpierw całkowitą utratę elastyczności drutu siatkowego, czego następstwem było rozsypanie się siatek. Zużyte siatki żelazne zastąpiono siatkami ze stali KNR. Prawdopodobnie chodzi tu o korozję międzykrystaliczną albo węglaną. W podobny sposób przez korozję zaatakowane zostały zawory żeliwne przy filtrach oraz rurociągi kolektorowe w bębnach filtrów.

Mosiężne wirniki pomp żeliwnych podających pulpę precypitatu na filtry uległy po kilkumiesięcznym ruchu wytarcia (erozji). Pompy te, podobnie jak filtry „Imperial”, były projektowane i wykonane przed wojną; ponieważ zaś przedwojenna instalacja precypitatu była w ruchu zaledwie kilka tygodni, nie zaobserwowano zjawisk korozji i erozji. Żeliwne

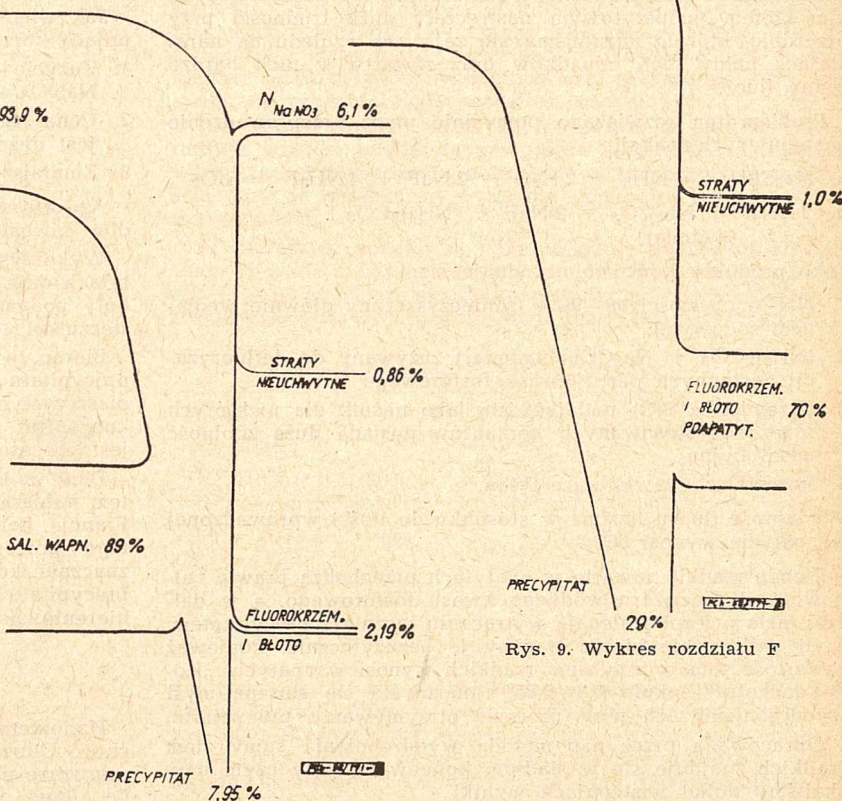
są długotrwałe. Perspektywy na tym odcinku są raczej korzystne.

Wykorzystanie i przerób produktów odpadkowych

Ponieważ przerób saletry wapniowej poprecypitatu napotkał na niespodziewane trudności, zajęto się szczegółowym



Rys. 7. Wykres rozdziału P_2O_5



Rys. 8. Wykres rozdziału N

pompy do pulpy precypitatu, które uległy erozji, zastąpiono obecnie z powodzeniem przez nowe wolnoobrotowe wykonane ze stali KNR (wirniki i korpusy). Daleko posunięte zjawisko erozji, w połączeniu z korozją, zaobserwowano w wirnikach mieszadeł zasobników zawiesziny (wykonanych przed wojną). Wirniki tych mieszadeł (łopatkowe) z odlewu stałowego posiadały około 965 obrotów na minutę. Po kilku miesiącach stałego ruchu łopatki uległy całkowitemu wytarcia, tak że z wirników pozostały tylko silnie skorodowane i wytarte piasty. Nowe wirniki wykonano ze stali KNR.

Poza wyżej wyszczególnionymi przypadkami zaobserwowano silną erozję wirników pomp (ze stali KNR) na rozpuszczalni, szczególnie pompy podającej „brudny kwas fosforowy” do pierwszego mieszalnika defluoryzacji.

Zauważono też zjawisko korozji w zbiornikach żelaznych saletry wapniowej (filtratu) i w pośrednich zbiornikach popłuczek poprecypitatu. Należy przy tym podkreślić, że wymienione zbiorniki zostały wykonane jeszcze przed wojną i uległy już w okresie unieruchomienia oddziały częściowej korozji. Nie mniej jednak zostało stwierdzone, że powolna korozja międzykrystaliczna występuje pod wpływem działania saletry wapniowej.

Poważną erozję zaobserwowano w rurach żelaznych do pneumatycznego transportu apatytu, zwłaszcza w kolanach.

Silne wytarcie rurociągu i wirnika — wskutek erozji przez apatyt — stwierdzono w wentylatorze odprowadzającym nasyconą parą wodną powietrze z urządzenia suszącego apatyt.

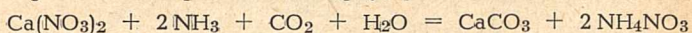
Sprawa ograniczenia stopnia korozji tej instalacji nie została jeszcze definitywnie rozwiązana, gdyż badania nad korozją

zbadaniem przyczyn. Stwierdzono, że dodatek soli sodowej oraz amonowej wybitnie pogarsza własności higroskopijne saletry wapniowej. Dodatek azotanu amonowego jest jednak niezbędny z uwagi na wyeliminowanie tzw. „przechłodzenia”. Układ natomiast: $Ca(NO_3)_2 - NH_4NO_3 - NaNO_3 - H_2O$ wykazuje wybitnie nieodpowiednie własności zarówno technologiczne jak i fizykochemiczne. Stwierdzono również, że zastąpienie $NaNO_3$ np. przez KNO_3 znacznie poprawia ten produkt. Wyjaśnienie tego zjawiska dają prace naszego Instytutu w tym samym czasopiśmie⁴⁾.

Przy rozwiązywaniu problemu precypitatu dążyliśmy do następujących celów:

- Wyeliminowania wysoko procentowej mączki wapniowej, względnie wpływu jej składu na przebieg precypitowania itd.
- Wyeliminowania saletry wapniowej precypitatu z uwagi na nadmierne jej ilości (związane z produkcją precypitatu) oraz jej nieopowiedni skład.

W wyniku naszych prac^{*)} doszliśmy do wniosku, że mączkę wapniową można całkowicie wyeliminować eliminując jednocześnie nieodpowiednią saletę wapniową. Rozwiązano to zagadnienie w procesie następującym:



Ustalono optymalne parametry reakcji dały wyniki następujące:

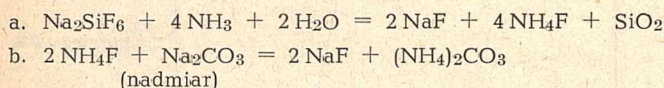
- Węglan wapniowy sący się bardzo łatwo, jest zupełnie czysty, bardzo aktywny i jednolity.

^{*)} prowadzonych na podstawie wniosku racjonalizatorskiego Dr T. Stobieckiego i autorów niniejszej pracy.

- b. Reakcja przebiega ilościowo.
- c. Otrzymany przy tej reakcji ług NH_4NO_3 posiada stężenie odpowiednie do dalszego przerobu na saletrzak.
- d. Wykorzystano zawarty w nieodpowiedniej saletrze wapniowej azot azotanowy na związanie go za pomocą amoniaku na cenny azotan amonowy.
- e. Wyeliminowano całkowicie dostawę wapniaka, młynownię suchą i moką, przez co zmieniono radykalnie sytuację w kierunku odwrotnym, gdyż uzyskano w procesie w pewnym nadmiarze węglan wapniowy, który może być również wykorzystany dla innych celów (poza precypitowaniem).

Odpadkowe fluorokrzemiany zanieczyszczone przede wszystkim błotem poapatytowym nastroczały duże trudności przy przerobie, którym musieliśmy się zająć ze względu na narastające hałdy tych odpadków oraz zawarty w nich bardzo cenny fluor.

Problem ten rozwiązano pomyślnie przez przeprowadzenie następujących reakcji:



Jako produkty końcowe otrzymuje się:

1. NaF o czystości 98–99% (zanieczyszczony głównie węglanem sodowym).
2. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (nadmiar) zużywany do defluoryzacji następnych partii kwasu fosforowego.
3. Krzemionka SiO_2 nadająca się jako nośnik dla niektórych przez nas stosowanych kontaktów posiada dużą zdolność adsorpcyjną.
4. Pozostałości zawierające tytan.

Wydajność fluoru liczona w stosunku do ilości wprowadzonej w apatycie wynosi 60%.

Ziemie rzadkie zawarte w apatytach przechodzą prawie całkowicie do roztworu wodnego kwasu fosforowego, a w dalszej fazie przerobu ulegają wytrącaniu łącznie z precypitatem, czyli praktycznie biorąc tracimy je bezużytecznie. Ponieważ zawartość sumaryczna ziem rzadkich wynosi w apatycie „Kola-koncentrat” około 0,8–0,85%, nasuwała się słuszną myśl wyodrębnienia ich przy procesie otrzymywania precypitatu.

Opracowana przez nas metoda wyodrębniania sumy ziem rzadkich znajduje się w stadium końcowym, przy czym uzyskaliśmy dotąd następujące wyniki.

- a. Wydajność sumy wyodrębnionych ziem rzadkich wynosi około 70–75%, licząc na ilość wprowadzoną z apatytym.
- b. Oddzielanie strąconych fosforanów ziem rzadkich zostało opanowane technologicznie (szczegóły podamy w oddzielnej publikacji).
- c. Koszt aparatury w skali produkcyjnej będzie niewielki.
- d. Proces technologiczny wyodrębniania sumy ziem rzadkich tworzy organiczną całość z procesem technologicznym otrzymywania precypitatu, tj. nie stwarza trudności, względnie nie wymaga zmian istotnych w tym procesie.

Jak więc widzimy przerób produktów odpadkowych względnie wyodrębnianie zanieczyszczeń, zawartych w apatytach „Kola-koncentrat”, zmienia wybitnie aspekty ekonomiczne procesu technologicznego przerobu tego surowca na drodze mokrej za pomocą kwasu azotowego.

W miarę rozwoju opracowanego przez nas wyżej opisanego cyklu narastać będzie rentowność tego procesu, zwłaszcza że jak wykazują kontynuowane przez nas prace można będzie wprowadzić do tego cyklu dalsze ulepszenia. Dalsze prace będziemy publikować w miarę ich wykończenia.

Wykresy na rys. 7, 8 i 9 podają przebieg rozdziału P_2O_5 , N i F przy opracowanym procesie technologicznym przerobu apatytu „Kola-koncentrat” na precypitat.

Porównanie bilansów materiałowych

Opracowana metoda przerobu w skali technicznej apatytów „Kola-koncentrat” na precypitat za pomocą kwasu azotowego wykazała następujące zużycie surowców (liczonych na 1 t produktu końcowego o zawartości 36% P_2O_5 ogólnego):

- a. Przy stosowaniu NaNO_3 do wysalania fluoru:

apatyt	972 kg
kwas azotowy (49-procentowy)	2730 kg
NaNO_3 techn.	116,5 kg
CaCO_3 mączka	631 kg

- b. Przy stosowaniu Na_2CO_3 do wysalania fluoru:

apatyt	972 kg
kwas azotowy (49-procentowy)	2730 kg
Na_2CO_3 98%	74 kg
CaCO_3 mączka	550 kg

Jak więc widzimy uzyskujemy w drugim wypadku następujące korzyści pod względem technoeconomicznym:

1. Zużycie Na_2CO_3 jest wagowo mniejsze w stosunku do NaNO_3 .
2. Cena Na_2CO_3 w porównaniu z dotąd stosowanym NaNO_3 jest dużo niższa.
3. Zmniejszone zużycie CaCO_3 .

Aparatura nie uległa zmianom, czyli dodatkowych nakładów inwestycyjnych nie było.

Wykorzystanie fluoru oraz ziem rzadkich zawartych w apatytach daje nam również znaczne efekty ekonomiczne (szczegóły podamy w osobnych artykułach na łamach tegoż miesięcznika).

Biorąc to pod uwagę oraz doskonałe własności nawozowe precypitatu nadającego się dla wszystkich gleb, a zwłaszcza piaszczystych, możemy stwierdzić, że przerób apatytu „Kola-koncentrat” na drodze mokrej przy pomocy kwasu azotowego jest procesem technologicznym opłacalnym.

Dane z literatury światowej wskazują na to, że problem ten nabiera ponownie aktualności (ZSRR⁵⁾, W. Brytania⁶⁾, Francja, Belgia i Holandia⁷⁾), tymbardziej, że aspekty rozwoju tego procesu pod względem techniczno-ekonomicznym są znacznie korzystniejsze aniżeli 20 lat temu, kiedy problem precypitatu uległ gwałtownemu zahamowaniu na skutek jego nierentowności i dużych trudności technologicznych.

Otrzymano 2.XI.54

Краткое изложение

Изложены работы, проведенные Институтом Химического Синтеза, Отделение в Тарнове, по получению преципитата в полутехническом и производственном масштабе. Дана характеристика технологии производственного процесса и представлены материальные балансы и расчет выхода продуктов. Рассмотрена также экономическая сторона процесса. Кратко изложены метод переработки отбросного натриевого фторосиликата на фтористый натрий и возможность использования редких земель, находящихся в апатите.

Summary

The study carried out at the Institute of Chemical Synthesis in Tarnów of preparing precipitated phosphate fertiliser on a pilot plant and an industrial scale has been described. The technological process has been characterized and the material balance, and the calculation of results have been given. The economical aspect of process has been discussed. The method of converting waste sodium fluorosilicate into sodium fluoride and the possibility of utilising rare earths present in apatite have been mentioned.

Literatura

1. A. M. Poliak, *Ž. chim. Prom.*, **14**, 807 (1937)
2. NIUIF SSSR, *Piererabotka fosforitow azotnoj kisłotoj*
3. *Sprawozdanie z prac badawczych I. Synt. Chem.* Oddział w Tarnowie (nie publikowane)
4. M. Sarnowski, J. Krawczyk, J. Zygałdo, *Przem. Chem.*, **11(34)**, 171 (1955)
5. S. I. Wolfkiewicz, *Izw. AN SSSR Otd. Chim. Nauk*, (1953), 448
6. E. M. Crowther, *Chemistry & Industry*, (1954), 1400
7. *L'Acide sulphuric et la fabrication des engrais phosphatés*, Paris 1953

Badania nad amoniakami

E. Herdegen i J. Nadolska

Instytut Syntezy Chemicznej, Oddział w Tarnowie

541.123.31

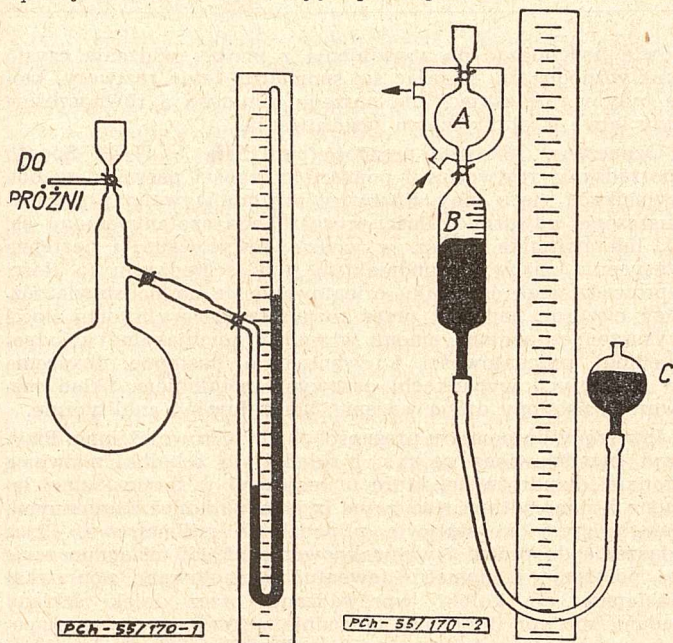
Omówiono prace prowadzone w Instytucie Syntezy Chemicznej w Chorzowie i Tarnowie nad układami typu: $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ i $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Podano sposoby przygotowywania roztworów i przeprowadzania pomiarów prężności par. Wyniki doświadczeń ujęto w tablice i wykresy i porównano z danymi z literatury.

Nazwą amoniakaty przyjęto określać roztwory soli wzgl. mocznika w ciekłym amoniaku (obniżające jego prężność pary na skutek tworzenia się związków kompleksowych), a układy trójskładnikowe zawierające poza tymi dwoma składnikami

W Polsce jako płynny nawóz azotowy stosuje się dotychczas jedynie ok. 25-procentową wodę amoniakalną. Przez wprowadzenie azotanu amonowego lub mocznika do układu amoniak-woda można otrzymać roztwory bogatsze w azot lub, nie zwiększając zasadniczo zawartości całkowitego azotu, sporządzać roztwory o odpowiednio niższej prężności pary w stosunku do prężności pary wody amoniakalnej.

Ten ostatni moment może być korzystny w praktyce, gwarantuje bowiem łatwiejsze nawożenie szczególnie z tego powodu, że przy nawożeniu należy się liczyć z wyższą prężnością pary w związku ze wzrostem temperatury wskutek nasłonecznienia.

W literaturze podane są dane układów dwuskładnikowych amoniak-woda oraz amoniak-azotan amonowy i amoniak-mocznik ¹⁾. O układach trójskładnikowych typu: $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ i $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ traktują dwie prace ^{2, 3)}, przy czym arty-



Rys. 1 Rys. 2
Przyrządy do pomiaru prężności par

jeszcze wodę można by nazwać amoniakami rozwodnionymi lub roztworami (wodnymi) amoniaków.

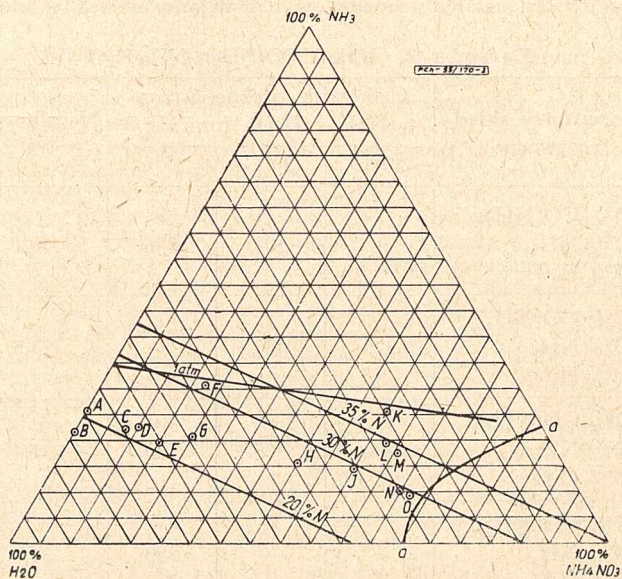
Zarówno jedne jak i drugie można stosować w charakterze płynnych nawozów azotowych, stąd rosnące zainteresowanie tymi układami. Szczególnie interesujące są układy o prężności par nie przekraczającej jednej atmosfery z uwagi na to, że nie wymagają ciśnieniowych urządzeń do transportu, magazynowania i rozlewania.

Tabela 1. Układ $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$

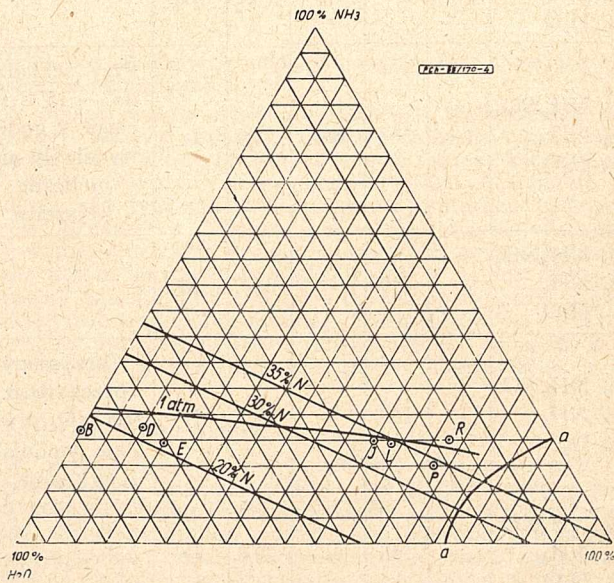
Procentowy skład roztworu	Całkowita prężność pary mm Hg		N całkow. %	Punkt odpow. na wykresach
	20°C	35°C		
25,8% NH_3 74,2% H_2O	388	—	21,3	A
21,7% NH_3 78,3% H_2O	330	590	17,4	B

kuł drugi ukazał się po zakończeniu naszych prac. W encyklopedii Kirka i Othmera podano skład procentowy i prężności par amoniakalnych roztworów azotanu amonowego i mocznika stosowanych w rolnictwie jako płynne nawozy ⁴⁾. Praca Davisa, Olmsteada i Lundstrema zawiera również między innymi dane dotyczące prężności pary jednego układu $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ w różnych temperaturach. W literaturze nie znaleziono danych prężności par dla układu $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ poniżej jednej atmosfery.

Badania prężności par układów: $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ i $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ prowadzono (niezależnie od siebie) w Instytutach Syntezy Chemicznej w Chorzowie i w Tar-



Rys. 3. Prężność par w układzie $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ w 20°C



Rys. 4. Prężność par w układzie $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ w 35°C

Tabela 2. Układ $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$

Procentowy skład roztworu	Całkowita prężność pary ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) mm Hg			N całk. %	Punkt odpow. na wykresach	Uwagi:
	10°C	20°C	35°C			
8,0% NH_4NO_3 22,1% NH_3 69,9% H_2O	—	293	—	21,0	C	Otrzym. przez rozpuszczenie NH_4NO_3 w 24-proc. wodzie amoniakalnej
10,0% NH_4NO_3 22,2% NH_3 67,8% H_2O	200	320	596	21,8	D	
15,0% NH_4NO_3 19,3% NH_3 65,7% H_2O	—	243	458	21,1	E	Przy schładzaniu do 15°C w ciągu 2 godz. kryształy nie wydzielili się
17,5% NH_4NO_3 30,5% NH_3 52,0% H_2O	—	611	—	31,2	F	
20,0% NH_4NO_3 20,6% NH_3 59,4% H_2O	—	296	—	24,0	G	Otrzymany przez rozpuszczenie NH_4NO_3 w wodzie amoniak. 25,8-proc.
40,0% NH_4NO_3 15,5% NH_3 44,5% H_2O	—	217	—	26,7	H	„
50,0% NH_4NO_3 14,2% NH_3 35,8% H_2O	145	220	—	29,2	I	
50,0% NH_4NO_3 20,0% NH_3 30,0% N_2O	234	—	670	34,0	J	
50,0% NH_4NO_3 25,2% NH_3 24,8% H_2O	—	535	—	38,2	K	
53,6% NH_4NO_3 19,5% NH_3 26,9% H_2O	—	367	639	34,9	L	Przy schładz. do — 15°C w ciągu 2 godz. wydzielili się nieliczne kryształy
55,2% NH_4NO_3 17,5% NH_3 27,3% H_2O	—	310	—	33,7	M	
60,0% NH_4NO_3 10,3% NH_3 29,7% H_2O	—	160	—	29,5	N	Otrzymany przez rozp. NH_4NO_3 w wodzie amoniak 25,8 proc.
62,0% NH_4NO_3 9,8% NH_3 28,2% H_2O	—	148	—	29,8	O	„

Procentowy skład roztworu	Całkowita prężność pary ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) mm Hg			N całk. %	Punkt odpow. na wykresach	Uwagi:
	10°C	20°C	35°C			
62,5% NH_4NO_3 15,2% NH_3 22,3% H_2O	175	—	530	34,4	P	
62,5% NH_4NO_3 20,2% NH_3 17,3% H_2O	279	—	ponad 1 atm.	38,5	R	

nowie podchodząc do zagadnienia z punktu widzenia czysto praktycznego, tzn. starając się sporządzić takie roztwory, które byłyby interesujące dla naszego rolnictwa a równocześnie były łatwe w praktycznym zastosowaniu.

Oznaczano całkowitą prężność par ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$). Sposób sporządzania roztworów i pomiaru prężności pary był w obu wypadkach nieco inny. Roztwory przygotowywano przez rozpuszczenie odważonej ilości wysuszonego azotanu amonu ch. cz. lub mocznika ch. cz. w wodzie destylowanej i następne wysycenie gazowym amoniakiem przy schładzaniu (o ilości wprowadzonego amoniaku orientowano się na podstawie różnicy ciężaru), bądź też przez rozpuszczenie wyliczonej ilości wysuszonego azotanu amonu w wodzie amoniakalnej o odpowiedniej procentowości i ewentualnie następne dosycenie (w niektórych wypadkach) gazowym amoniakiem. Skład roztworów, ustalony drogą ważenia, kontrolowano analitycznie.

Przyrządy do pomiaru prężności par były również inne. Przyrząd przedstawiony na rys. 1 składał się z kolbki z dwoma kranami dwudrożnymi, którą umieszczano w termostacie i łączono z manometrem rtęciowym (z jednego końca zatopionym), umocowanym na statywie z podziałką milimetrową. Przez włączenie do próżni i wyewakuowanie układu osiągnano zerowe położenie manometru (ewentualnie notowano poprawkę). Następnie do kolbki wprowadzano przez lejek szklany badany roztwór (trzymany uprzednio w termostacie w temperaturze przeprowadzenia pomiaru). Po kilku minutach odczytywano bezpośrednio prężność pary w mm słupa rtęci. Drugi aparacik (rys. 2) składał się z naczynka A z lekkim i płaszczem wodnym, służącego do wprowadzania badanej cieczy oraz zespołu pomiarowego (biureta miernicza B — wąż grubościenny — bańka C) wypełnionego rtęcią. Przed właściwym pomiarem, po usunięciu powietrza z zespołu mierniczego przez całkowite wypełnienie biurety mierniczej rtęcią, nastawiano manipulując bańką C poziomą rtęci w biurecie B na punkt zerowy, po czym odczytywano różnicę poziomów w obu naczyniach. Następnie do bańki A wlewano odmierzoną ilość roztworu, a po osiągnięciu odpowiedniej temperatury (za pośrednictwem płaszcza wodnego) wprowadzano go do biurety mierniczej B. Po ustaleniu poziomów nastawiano menisk w biure-

Tabela 3. Układ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$

Procentowy skład roztworu	Całkowita prężność pary ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) mm Hg			N całkowity %
	10°C	20°C	35°C	
38,0% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 15,0% NH_3 47,0% H_2O	—	302	536	30,1
44,0% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 17,0% NH_3 39,0% H_2O	325	470	ponad 1 atm.	34,5
44,2% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 13,2% NH_3 42,6% H_2O	200	330	560	31,4
44,7% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 13,4% NH_3 41,9% H_2O	—	—	560	31,9

cie mierniczej na punkt zerowy i odczytywano wynik. Miara prężności par była różnica obu odczytanych wyników.

Wyniki doświadczeń podano w tabelach 1 i 2. W trójkątach Gibbsa wykreślono na podstawie danych z literatury izobary dla układów $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ dla temp. 20° i 35°C .

Niektóre punkty dla wyznaczenia izobar wyinterpolowano. W trójkątach wykreślono również linie, odpowiadające procentowej zawartości azotu w układzie, oraz linie (a-a) stanowiące granice rozpuszczalności dla danego układu w danej temperaturze. Wyznaczone w trójkątach punkty znakowane literami stanowią dane doświadczalne i odpowiadają odnośnym roztworom podanym w tabelach.

Dane doświadczalne

Punkt Z na wykresie dla 35°C zaczerpnięto z pracy Dawisa Olmsteada i Lundstrema.

Jak widać istnieje zadowalająca zgodność między danymi z literatury i naszymi wynikami. Jedynie prężności par podane w encyklopedii Kirka i Othmera dla roztworów stosowanych w rolnictwie odbiegają znacznie od innych danych z literatury (przede wszystkim od danych prac zamieszczonych w dwu numerach *Ind. Eng. Chem.*^{2,3}) i od naszych doświadczalnych.

Z podanego zestawienia wynika, że dodatek azotanu amonu lub mocznika do wody amoniakalnej wpływa na obniżkę prężności par. Otrzymane roztwory mają prężność pary niższą od „wyjściowej” wody amoniakalnej. W zależności od założenia można odpowiednio dobrać skład roztworu tak, żeby otrzymać układy o wymaganej procentowej zawartości azotu i odpowiedniej prężności pary. Można sporządzać roztwory o procentowej zawartości N, odpowiadającej wodzie amoniakalnej ok. 25-procentowej a wykazujące obniżoną dość znacznie prężność pary przy stosunkowo niewielkim dodatku azotanu amonu. Z drugiej strony można, nie zmieniając zasadniczo prężności pary lub nawet ją zmniejszając, podnieść znacznie zawartość czynnika użytecznego, jakim jest azot, przez odpowiednio duży dodatek azotanu amonu lub mocznika. Stosowanie jednakże zbyt stężonych amoniakalnych roztworów azotanu amonowego lub mocznika jako nawozów płynnych jest ograniczone rozpuszczalnością, która dość znacznie zmniejsza się

z obniżeniem temperatury. Wydzielanie się kryształów w zbiornikach i rozlewaczach byłoby bardzo niepożądane ze względu na możliwość zatykania się rurek i zmianę składu nawozu płynnego. Większa zawartość amoniaku wpływa wprawdzie korzystnie na rozpuszczalność azotanu i mocznika, przy czym takie roztwory mają odpowiednio wyższą prężność pary.

Otrzymano 21.XI.54

Краткое изложение

Рассмотрены результаты исследовательских работ относительно систем типа $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$, проводимые в Институтах Химического Синтеза в Хожове и Тарнове. Изложены способы приготовления растворов и ведения измерений упругости паров. На основании полученных результатов составлены таблицы, вычерчены графики и сравнены с литературными данными.

Summary

The investigation of systems of the type: $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ and $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$, carried out at the Institute of Chemical Synthesis in Chorzów and Tarnów, have been discussed. The methods of preparing solutions and carrying out measurements of vapour pressure have been given. The results of experiments in the form of tables and diagrams have been compared with the literature data.

Literatura

1. Landolt-Börnstein, *Physikalisch-Chemische Tabellen*, Berlin 1923—36
2. Schultz J. F., Elmore G. V., *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 296 (1946)
3. Worthington E. A., Datin R. C., Schutz D. P., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 910 (1952)
4. Kirk R. E., Othmer D. F. *Encyclopedia of Chemical Technology*, New York 1947—54
5. Davis R. O. E., Olmstead L. B., Lundstrom F. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 1560 (1921)

Badania nad syntezą kwasów tłuszczowych

J. Oblój

Instytut Syntezy Chemicznej, Oddział Kędzierzyn

665.12.07

Podano wyniki własnych prac badawczych nad syntezą kwasów tłuszczowych z parafiny. Zbadano wpływ temperatury, szybkości przepływu powietrza oraz dodatku katalizatora na szybkość utleniania i własności produktów. Zwrócono uwagę na wysokie straty surowca przy oddestylowywaniu części niezmydlających od mydeł przy wysokich temperaturach i na korzyści ekstrakcji za pomocą rozpuszczalników. Podano własności otrzymanych surowych syntetycznych kwasów tłuszczowych i poszczególnych ich frakcji.

Pośród metod pozwalających dojść do syntetycznych kwasów tłuszczowych została zrealizowana na skalę przemysłową tylko metoda utleniania parafiny. Pierwsze prace badawcze nad tym zagadnieniem sięgają jeszcze połowy XIX w. i wiążą się z nazwiskami Hofstaedtera, Markownikowa, Poucheta, Schaala, Englara i innych. Już w r. 1884 Schaal¹⁾ użył do utleniania parafiny powietrza, stwarzając w ten sposób perspektywę przemysłowego wykorzystania tego procesu. Późniejsze badania Schrautha²⁾, Schmidta³⁾, Bergmanna⁴⁾ i wielu innych badaczy przyczyniły się do lepszego poznania procesu utleniania węglowodorów parafinowych do kwasów tłuszczowych. Jednakże dopiero prace niemieckich firm Henkel & Co, Märkische Seifenindustrie, Deutsche Fettsäurewerke i IG Farben doprowadziły do uruchomienia w latach 1936/37 wielko-przemysłowej produkcji syntetycznych kwasów tłuszczowych na tej drodze i do rozbudowy tej syntezy w czasie wojny do zdolności przerobczej około 100.000 t parafiny rocznie. Jako surowców używano przede wszystkim tzw. „gacz” parafinowy, tj. frakcję parafiny z syntezy Fischera-Tropscha z katalizatora Co-Th, wrzącą między $320\text{--}450^\circ\text{C}/760$ mm Hg, oraz parafinę TTH pochodzącą z produktów wysokociśnieniowego uwodornienia smoły z węgla brunatnego.

Z powodu wysokich cen parafiny na rynku światowym w porównaniu z cenami tłuszczów roślinnych, proces ten nie

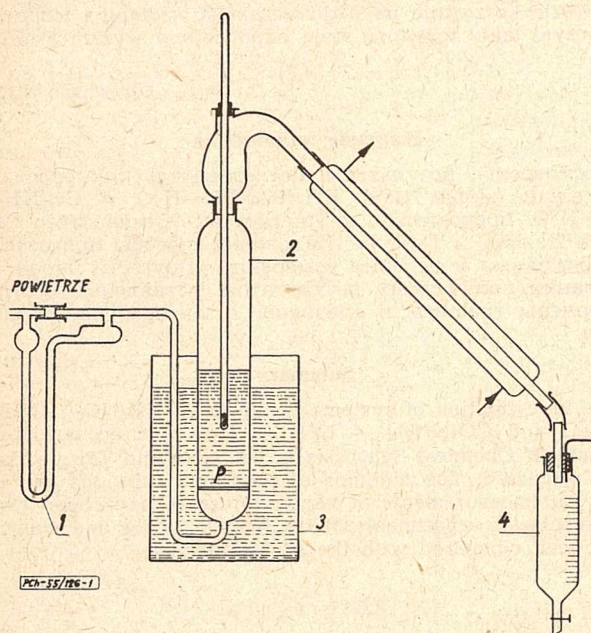
przyjął się w krajach dysponujących wystarczającą bazą tłuszczów naturalnych.

W Polsce, wobec niedoboru tłuszczów technicznych i planowanej budowy syntezy Fischera-Tropscha, postanowiono zrealizować w latach 1948/49 odbudowę syntezy kwasów tłuszczowych w Kędzierzynie w planie 6-letnim. Rozpoczęto więc badania nad tym zagadnieniem w Laboratorium Badawczym w Oświęcimiu i w Laboratorium w Kędzierzynie. Podane niżej wyniki pochodzą z prac badawczych przeprowadzonych przez autora artykułu w Kędzierzynie w latach 1948—1950. Wspólne badania dały podstawę do zaprojektowania doświadczalnej instalacji półtechnicznej, uruchomionej w r. 1951, na której są prowadzone dalsze doświadczenia przez dr R. Dobrowolskiego w Zakładzie Produktów Tłuszczowych w ZPA Kędzierzyn.

Metoda i aparatura

W badaniach oparto się w zasadzie na patentach IG Farben⁵⁾. Parafinę utleniano w fazie ciekłej przy pomocy powietrza pod ciśnieniem atmosferycznym. Produkt przemawiano wodą, zmydlando ługiem sodowym lub mieszaniną wodorotlenków, oddzielano część parafinowych węglowodorów przez odstawienie, a resztę przez ekstrakcję organicznymi rozpuszczalnikami albo oddestylowanie z parą wodną od mydeł w tempe-

raturach powyżej 300°C. Utlenianie przeprowadzono w sposób periodyczny w próbkach 100—200 g w kolumnie szklanej przedstawionej na rysunku 1 oraz w aparaturze ćwierćtechnicznej pokazanej na rysunku 2.



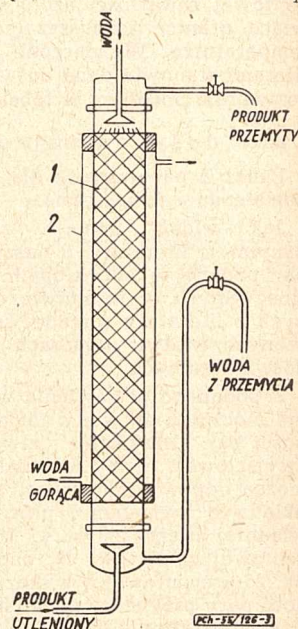
Rys. 1. 1 — fleometr, 2 — kolumna szklana (zaopatrzona w porowatą płytkę Schotta G 3, 3 — łaźnia olejowa, 4 — odbieralnik kondensatu wodnego i oleistego

Kolumna ćwierćtechniczna wykonana jest z aluminium, ogrzewana węzownicą parową; po okresie „startowym” (od 1. kwas, 6—10) zużycie pary już w skali małej ćwierćtechniki (ładunek 4—8 kg) było b. nieznaczne z powodu egzotermicznego charakteru reakcji. Powietrze doprowadzane od dołu poprzez porowatą przeponę celem dobrego rozdrobnienia. Porwane z powietrzem lotne produkty utlenienia, oleiste i roz-

puszczalne w wodzie, kondensowały się częściowo w oddzielniku gazów, dalej w rurkowej chłodnicy wodnej, a resztki były wymywane wodą w płuczce wypełnionej pierścieniami Raschiga. Utleniony produkt przemywano wodą w temperaturze 70—95°C przeciwprądowo w kolumnie szklanej z pierścieniami Raschiga (rys. 3) w sposób ciągły.

Zmydlanie prowadzone w zlewce z miesadłem, a rozwarstwienie parafiny od roztworu mydeł w rozdzielaczu. Przy niecałkowitym zmydleniu estrów lub powstawaniu trudnych do rozbicia emulsji usuwano je przez podgrzewanie roztworu mydeł do temperatury ok. 200°C w autoklawie przy ok. 15 atmosferach ciśnienia, po czym oddzielano górną warstwę substancji niezmydlających się. Ekstrakcję ich resztek wykonano przez wytrząsanie mydeł na ciepło z rozpuszczalnikami organicznymi w rozdzielaczu. Oddestylowanie przeprowadzono w w aparaturze ciśnieniowej przedstawionej na rys. 4.

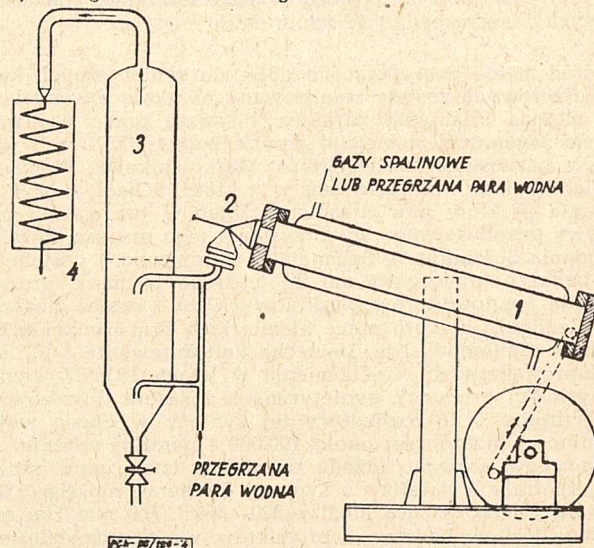
Rozcieńczony dodatkowo roztwór mydeł podgrzewano w wahadłowym autoklawie zaopatrzonym w płaszcz do ogrzewania gazami spalinowymi lub przegrzaną parą wodną do temperatur 320—350°C. Ciśnienie wzrastało przy tym do ok. 160 atm. Następnie łączono autoklaw z ograniczonym parownikiem i rozprężano z dodatkiem pary wodnej. Części niezmydlające się oddestylowały z parą wodną do chłodnicy, zaś mydła wypadały na dno parownika w formie bezwodnej. Rozcieńczano je wodą i hydrolizowano przy pomocy kwasów mineralnych. Surowce kwasów tłuszczowych poddawano frakcjonowanej destylacji próżniowej.



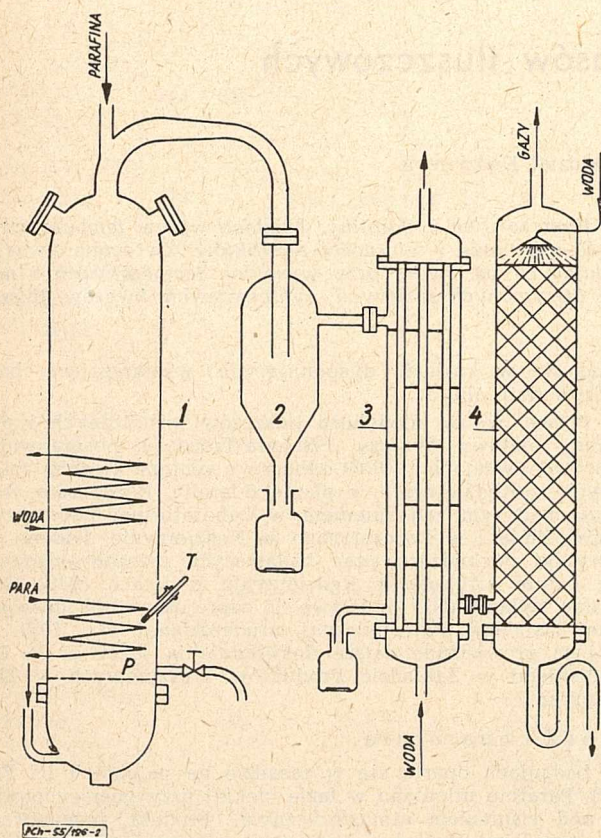
Rys. 3. 1 — kolumna szklana, 2 — płaszcz z gorącą wodą

Surowce

Do badań użyto jako surowców: parafinę syntetyczną, tzw. „gacz” otrzymany z Zakładów w Schwarzhede z Niemiec oraz parafinę z terenu Kędzierzyna. Stanowiła ona prawdopodobnie specjalnie wypoconą lub wydestylowaną węższą frakcją parafinową również z syntezy Fischera-Tropscha. Właściwości zestawiono w tablicy 1. Surowce nie zawierały związków siarkowych i bardzo małą ilość związków nienasyconych jak wynika z liczby jodowej. Oznaczenia węglowodorów rozgałęzionych nie przeprowadzono. Analiza wykonana w późniejszym okresie na gaczu z krajowej syntezy Fischera-Tropscha wg metody z $SbCl_5$ wykazała ich zawartość w badanej próbce w 24,8% tj. nieco poniżej wyników otrzymanych przez Schillera⁶⁾ dla gaczu niemieckiego.



Rys. 4. 1 — wysokociśnieniowy autoklaw wahadłowy, 2 — zawór, 3 — parownik, 4 — chłodnica



Rys. 2. 1 — kolumna do utleniania, p — przepona, t — termometr, 2 — oddzielnik gazów, 3 — chłodnica rurkowa, 4 — płuczka do wmywania gazów

Węglowodory nienasycone są, jak podaje Prückner⁷⁾, w surowcu niepożądane dają bowiem produkty kwasowe zwiększające pozostałość podestylacyjną. Izoparafiny zaś tworzą przy utlenianiu obok kwasów prostolącuchowych kwasy rozgałęzione, oksykwasy i pomnażają ilość niskocząsteczkowych lotnych produktów na skutek odszczepiania i utleniania łańcuchów bocznych.

Z parafiną naftową o t. topn. 54°C otrzymano nieco gorsze rezultaty, pod względem szybkości utleniania, a wydzielone z produktu jej utleniania kwasy tłuszczowe posiadały średnią długość cząsteczki ca C₁₈.

Utlennianie

Podstawowym etapem w przeróbce parafiny do kwasów tłuszczowych jest proces utleniania. Powstałe w tej reakcji kwasy karbonowe i inne związki tlenowe ulegają przy dalszej przeróbce niewielkim zmianom, tak że jakość produktu końcowego zależy w pierwszym rzędzie od surowca i warunków

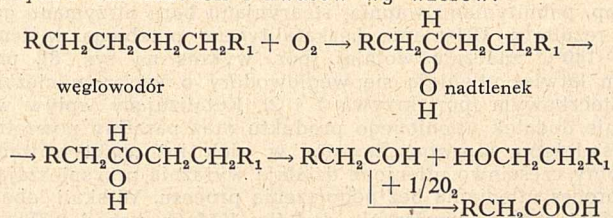
Tabela 1

Produkt Własności	„gacz“ parafinowy importowany	Parafina z terenu Kędzierzyna
C. wł./70°C	0,768	0,766
t. topn. (w kapilarze) °C	43 (klar)	40,5
t. krzepn. (wg. Wolfbaue-ra) °C	40,8	38,3
punkt anilinowy °C	108,2	109
l. kwasowa	0,2	poniżej 0,1
l. zmydlenia	0,8	—
l. jodowa	2,0	poniżej 1
granice wrzenia przy 11 mm Hg.		
początek wrzenia	175°C	185°C
fr. I do 200°C	18% t. topn. 27,5°C	38% t. topn. 36,5°C
fr. II 200 — 245°C	56% t. topn. 42,0°C	55% t. topn. 42,3°C
fr. III 245 — 275°C	17% t. topn. 53,5°C	—
pozostałość	8% t. topn. 60°C	6% t. topn. 55,2°C
straty	1%	1%
średni ciężar drobinowy (oznacz.)	362 (ok C ₂₆)	343 (ok. C ₂₄)

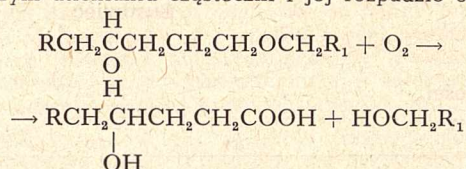
ków utleniania. Jak podaje Wittka⁸⁾ powstają przy tej reakcji: kwasy tłuszczowe o różnym ciężarze drobinowym, o parzystej i nieparzystej ilości węgla, głównie nasycone i prostolącuchowe, alkohole i aldehydy, dwukwasy karbonowe, oksykwasy, woda, dalej produkty reakcji wtórnych — estry, laktony inne związki.

Przy prowadzeniu procesu w fazie ciekłej w temperaturze niewiele wyżej 100°C tlen atakuje grupy metylenowe łańcucha węglowodorowego w różnych miejscach, przy czym najłatwiej grupy położone blisko środka łańcucha (por. średnią długość łańcucha parafin z tablicy 1 i kwasów z tablicy 3).

Końcowe grupy metylowe są w tych warunkach reakcji odporne na utlenianie. Mimo wielu prac badawczych nad mechanizmem utleniania nie jest on jeszcze dostatecznie wyjaśniony. Powszechnie przyjmuje się teorie nadtlenu Rieche-go⁹⁾, wg której istotne dla procesu pośrednie związki stanowią niestrawne nadtlenuki, powstające pod wpływem tlenu pochodzącego z katalizatora lub powietrza. Przedstawiają one właściwe katalizatory tej reakcji. Nadtlenuki rozpadają się do aldehydów lub alkoholi i kwasów wg wzorów:



Jeśli tlen przyłączy się nie do tego samego atomu węgla, a do dwu oddalonych wtedy wg Parduna i Kuchinki¹⁰⁾ powstają przy dalszym utlenianiu cząsteczki i jej rozpadzie oksykwasy.



Ziegler¹¹⁾ przyjmuje tworzenie się w pierwszej fazie procesu wolnych rodników H·C·H, których nadtlenuki spełniają rolę przenośników tlenu cząsteczkowego. Inni badacze¹²⁾ uważają, że pośrednimi związkami przy utlenianiu parafin do kwasów tłuszczowych są nadtlenuki, ketony, ketonadtlenki i ozonidy. Zerner¹³⁾ jest zdania, że katalizatory działają w tym

Tabela 2

Surowce i warunki utleniania	„Gacz“ parafinowy importowy $\frac{1}{3}$ świeży + $\frac{2}{3}$ powrotny temp. 110°C, powietrze 57 l/kg/h katalizator 0,15% KMnO_4 , czas 54 godz.			Parafina z terenu ZPA $\frac{1}{3}$ świeża + $\frac{2}{3}$ powrotna temp. 110°C, powietrze 57,3 l/kg/h kataliz. 0,15% KMnO_4 , czas 48 godz.			
	Produkt utlen.	Kondensat oleisty	Kondens. wodny	Produkt utlen.	Kondensat oleisty	Kondens. wodny	
Własności produktów	1	2	3	4	5	6	7
Wydajność w %		96,16	2,4	10,2	98	0,9	8
barwa		żółta	j. żółta		j. żółta	j. żółta	
woń		ostra kw. tł.	ostra	b. ostra	ostra kw. tł.	ostra	b. ostra (kw. mrówkowy)
t. topn. (w kapił)°C		36,5	płyn		35,5	płyn	
l. kwasowa		55,0	220,2	171,4	66,0	278	194,1
l. zmydlenia		112,4	284,5	182,2	113,2	339,1	206,6
l. zmydl./l. kwas.		2,04			1,71		
l. estrowa		57,4	64,3	10,8	47,2	61,1	12,5
l. hydroksylowa		18,0			—		
l. jodowa		8,7			5,1		
l. karbonylowa		34,5			20,0		
zaw. subst. zmydl. %		33,4	55,2		32,3		
zaw. subst. niezmydl. %		64,0			65,2		
zaw. subst. oksykwasów %		1,3			0,76		

procesie tylko w fazie wstępnej, skracając okres inkubacji szczególnie w niższych temperaturach, zaś właściwymi katalizatorami mogą być nadtlenuki.

We własnych badaniach nad syntezą kwasów tłuszczowych stwierdzono w produktach utleniania obok węglowodorów nieprzereagowanych kwasy tłuszczowe od C₁ do powyżej C₂₃, estry, wolne alkohole (tablica 2 — por. 1. hydroksylowa), aldehydy i ketony (l. karbonylowa) oksykwasy, związki typu laktonów, związki nienasycone, przy czym ilościowo oznaczano przeważnie łączną sumę części zmydlających się i niezmydlających. Podczas utleniania oddestylował z kolumny wodny roztwór niższych kwasów organicznych i produkt oleisty; kondensat oleisty otrzymywany w ilości 0,9—4% na surowiec zawierał od 40—70% części niezmydlających się, małą ilość estrów oraz kwasy tłuszczowe o średniej ilości

Tabela 3

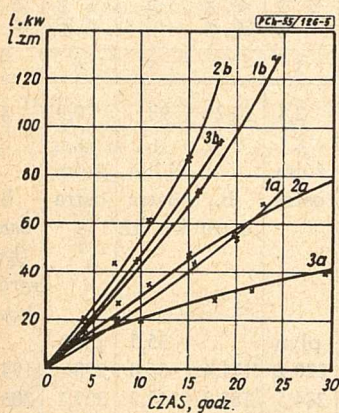
Własności kwasów	Surowiec	Surowe kwasy tł. otrzymane z produktu utl. „gaczu“ (podanego w tabl. 2 w rubr. 2)	Surowe kwasy tł. otrzymane z produktu utlenienia parafiny, podanej w tabl. 2 w rubr. 5	
			próba V	próba VII
			2	3
Wydajność w stosunku do produktu utl. %		—	21,9	18,2
barwa		ciemnoczekoladowa	jasnoczekoladowa	ciemnoczekoladowa
t. topn. (w kapił.)°C		35 — 38	—	31 — 33
l. kwasowa		241	257,4	247,5
l. zmydlenia		250,1	264,6	249,8
l. estrowa		9,1	7,2	2,3
l. jodowa		10,0	—	9,3
subst. niezmydl. %		2,0	1,27	6,9
zawartość oksy kwasów %		0,93	—	—
średnia długość cząsteczki (oblicz.)		$C_{13}H_{26}O_2 - C_{14}H_{28}O_2$	ok. $C_{13}H_{26}O_2$	ok. $C_{13}H_{26}O_2$

węgla ok. C_6 w cząsteczce. Roztwór wodny niższych kwasów powstawał w ilości 8—11% licząc na parafinę a jako główne składniki organiczne zawierał kwas mrówkowy i octowy.

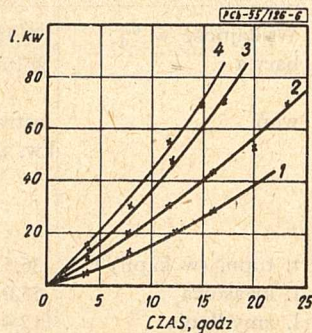
Doświadczenia prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturach 100—160°C. Własności niektórych produktów utleniania ze skali cwiértechnicznej podano w tabeli 2.

W zakresie temperatur 110—160°C stwierdzono znaczny wpływ temperatury na szybkość utleniania bez użycia katalizatora, natomiast wobec katalizatora wpływ ten jest znacznie mniejszy. Przy dodatku $KMnO_4$ już w 140°C daje się zauwa-

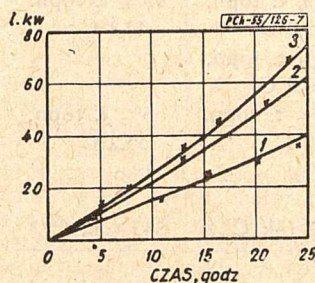
stwierdzono w tych próbach wyraźnego wzrostu kondensatów, a stosunek l. zmydlenia do liczby kwasowej utrzymywał się przeważnie poniżej 2. Dużą rolę odgrywa należyte rozdrobnienie powietrza. Krzywą 3 naniesioną na wykres na rys. 7 otrzymano przy utlenianiu w kolumnie z przeponą typu płytki Schotta G3, krzywą 1 z płytką G1, zaś krzywą 2 podczas utleniania z pierścieniami Raschiga jako czynnikiem zwiększającym powierzchnię zetknięcia fazy ciekłej z gazową przy innych warunkach analogicznych. Używane porowate płytki szybko się zatykały i wymagały częstego mycia. Również czas przepływu powietrza uwarunkowany liniową szybkością przepływu i wysokością słupa cieczy ma wpływ na szybkość utleniania. W skali cwiértechnicznej przy wysokości słupa cieczy około 350 mm stopień wykorzystania tlenu z powietrza był niski, zawartość O_2 w gazach wylotowych (przy 60 l/kg/godz) wynosiła ponad 10%. Nie stwierdzono pogor-



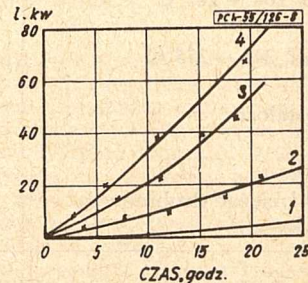
Rys. 5.



Rys. 6



Rys. 7



Rys. 8. Krzywa 1 — frakcja synt. węgl. 270—320° bez katalizatora. Krzywa 2 — gacz synt. węglow. 320—450° bez katalizatora. Krzywa 3 — gacz z 5% produktu utleniania. Krzywa 4 — gacz z 0,15% $KMnO_4$

1a	—	liczba kwasowa	przy temp.	120°C
2a	—	„	„	140 „
3a	—	„	„	160 „
1b	—	zmydlenia	„	120 „
2b	—	„	„	140 „
3b	—	„	„	160 „

żyć (por. wykres na rys. 5) przy l. kwasowej 50—60 słabszy jej wzrost w jednostce czasu niż w temperaturze 120°C, co wobec dalszego szybkiego wzrostu l. zmydlenia oznacza przyspieszenie reakcji wewnętrznej estyfikacji. Przy 160°C zachodzi ona w znacznie wyższym stopniu i po 18 godzinach utleniania stosunek l. zmydlenia do l. kwasowej otrzymano przeszło 3. W tej temperaturze $KMnO_4$ przechodzi w braunsztyń, w produkcie wzrastała l. karbonylowa i ilość kondensatów olejnych i wodnych, zaś przy l. kwas. 50 zawartość niepożądanych oksy kwasów wzrosła powyżej 2%. Temperatury powyżej 140°C wpływają niekorzystnie na własności produktów utleniania.

Wpływ powietrza w granicach 40—100 l/kg/godz na szybkość wzrostu l. kwasowej przedstawiono na wykresie na rys. 6.

L. kwasowa oraz l. zmydlenia są proporcjonalne do stopnia utlenienia produktu. Zależą one zarówno od zawartości substancji zmydlających się jak i ich ciężaru cząsteczkowego. Krzywa 1 obrazuje wzrost l. kwas. podczas katalitycznego utleniania gaczu przy przepływie 40 l/powietrza na 1 kg surowca i godz, krzywa 2—60 l, krzywa 3—80 l i krzywa 4—100 l/kg/godz. przy innych warunkach podobnych. Nie

szenia barwy ani wzrostu oksy kwasów przy zmianie szybkości przepływu powietrza w podanych wyżej granicach. W próbach, przy których czas utleniania wynosił powyżej dwie doby, stwierdzono niekorzystne żółknięcie produktu, wzrost oksy kwasów i szczególnie w temperaturze powyżej 120°C znaczniejszy wzrost liczby estrowej. Celowe jest przeto osiągnięcie krótszych czasów utleniania i z uwagi na wydajność aparatury i jakość końcowych produktów przez stosowanie przepływu powietrza w ilości 60—80 l/kg/godz.

Jako katalizator stosowano w cytowanych próbach nadmanganian potasu, używany w skali przemysłowej do tego procesu w Zakładach IG Farben. Z innymi katalizatorami typu np. palmitynianu wapnia, stearynianu baru otrzymano gorsze rezultaty. Utlenianie bezkatalityczne przebiega w temp. 100—140°C znacznie wolniej (por. wykres na rys. 8), przy czym łatwiej utleniają się węglowodory o wyższym ciężarze cząsteczkowym (por. krzywa 1 i 2). Katalizujący wpływ wykazuje dodatek utlenionego produktu oraz parafiny powrotnej do świeżego surowca. Zawarte w nich już „zaktywowane” drobiny częściowo utlenione działają wyraźnie przyspieszająco na proces utleniania bez pogorszenia procesu. W skali laboratoryjnej przy podwyższeniu dodatku $KMnO_4$ ponad 0,2% nie

Tabela 4

		Kwasy tłuszczowe z destylacji kwasów surowych:	
		o własn. podanych w tbl. 3 rubr. 1	o własn. podanych w tbl. 3 rubr. 3
Fracja I przy ciśnieniu 9 mm Hg, do 150°C.	Wydajność na kwasy surowe w %	9,4	12,0
	konsystencja	płyn	płyn
	barwa	bezbarwna z odcieniem zielonkawym	
	l. kwasowa	370	387
	l. zmydlenia	376	395
	l. estrowa	6	8
Fracja II przy 9 mm Hg od 150 — 250°C	l. jodowa	9,9	—
	subst. niezmydl. %	0,73	1,67
	średn. dł. łańc.	$C_8H_{16}O_2$ — $-C_9H_{18}O_2$	ok. $C_8H_{16}O_2$
	Wydajn. %	61,2	66
	barwa	biała	biała
	t. topn. °C	29 — 31	30 — 32
Fracja III przy 9 — 11 mm Hg od 250 — ca 280°C	l. kwasowa	255	251
	l. zmydlenia	261	254
	l. estrowa	6	3
	l. jodowa	14,7	—
	oksykwasy %	0,11	0,32
	subst. niezmydl. %	1,88	3,52
Pozostałość	średn. dł. łańc.	$C_{13}H_{26}O_2$	$C_{13}H_{26}O_2$
	Wydajn. w %	14,2	7,0
	barwa	jasno żółta	żółta
	t. topn. °C	50 — 51	44 — 45
	l. kwasowa	172	159
	l. zmydlenia	180	166
Straty	l. estrowa	8	7
	l. jodowa	35,4	—
	subst. niezmydl. %	7,24	—
	średn. dł. łańc.	ok. C_{18} — $-H_{38}O_2$	—
	Wydajn. w %	14,1	14
	barwa	czarna	czarna
Straty	konsystencja	ciągliwa	ciągliwa
	w %	1,1	1

uzyskano lepszych efektów niż dla 0,2%. Ważnym szczegółem jest należyte rozmieszanie katalizatora w surowcu i całkowite odparowanie wody.

Utlennianie do liczby kwasowej 110, liczby zmydlenia 225 (przy czym zawartość substancji zmydlających wynosiła 68,5%) dało w efekcie produkt o zawartości oksykwasowej 3,8% przy wydajności ok. 92% i zwiększonej ilości kondensatu wodnego i oleistego. Są to niekorzystne wyniki dla tej syntezy i uzasadniają celowość przerwania procesu przy niższym stopniu utleniania, co wg Towbina¹⁴⁾ stosuje się w technice przy liczbie kwasowej 60—80.

Przeróbka produktu utlenienia

Przeróbka produktu obejmowała mycie wodą, zmydlenie kwasów tłuszczowych i oddzielanie substancji niezmydlających się. Przy przemyciu wypłukaniu ulegały niskodrobinowe związki tlenowe, głównie kwasy poniżej C_4 — mydła manganowe, braunsztyn, niepożądane przy dalszej przeróbce, spadek liczby kwasowej wynosił przy tym średnio od 6—12, a straty ok. 1,5—2%. Do zmydlenia używano ok. 20-procentowy ług sodowy lub mieszaninę NaOH i KOH z małym dodatkiem $Ca(OH)_2$ dla otrzymania mydeł niżej topliwych. Produkt zmy-

dlano w temperaturze bliskiej 95°C w sposób periodyczny teoretyczną ilością wodorotlenku obliczoną z liczby zmydlenia, albo małym nadmiarem w czasie 30—60 minut. Po zmydleniu oddzielała się na ciepło w roztworu mydeł warstwa parafiny (zawierająca również niezmydlające się związki tlenowe) w ilości 20—40% na produkt utlenienia w zależności od stopnia rozcieńczenia mydeł i czasu odstawiania.

Nie uzyskiwano w tej operacji całkowitego zmydlenia estrów, stosunek liczby kwasowej do liczby zmydlenia produktu wykwaszonego po zmydleniu wynosił powyżej 1,2. Na granicy warstw powstawały emulsje, szczególnie trwałe jeśli do zmydlenia użyto wymienioną wyżej mieszaninę wodorotlenków. Wobec tego podgrzewano produkt po oddzieleniu warstwy parafiny, dodatkowo w autoklawie do temperatury ca 200°C przy ciśnieniu do 16 atm w czasie 1—2 godzin. Emulsje zostały przy tym rozbite i uzyskiwano nieco wyższy stopień zmydlenia. Łączna ilość substancji niezmydlających się, oddzielonych po obu zmydleniach od mydeł, wynosiła przy rozcieńczeniu mydeł do ca 50% od 40 do 54,3%, w przeliczeniu na produkt utlenienia. W mydłach pozostawało ich zatem ok. 13—27% w odniesieniu do utlenionego produktu; żądania przemysłu tłuszczowego ograniczają zawartość niezmydlających się części w kwasach tłuszczowych do ca 3%. Badania nad oczyszczeniem mydeł od tej reszty substancji niezmydlających się poszły w kierunku wydestylowania ich w temperaturze powyżej 300°C z parą wodną albo wyekstrahowania przy pomocy organicznych rozpuszczalników. Do prac wg pierwszego sposobu posłużono się przedstawionym na rysunku 4 wahadłowym wysokociśnieniowym autoklawem o pojemności 1,5 l zaopatrzonym w płaszcz grzejny. Do autoklawu wlewano roztwór mydeł o zawartości wody od 25—75%, aparat zamykano i ogrzewano gazami spalinowymi lub przegrzaną parą wodną do temperatury 330—350°C. Dla skrócenia czasu ogrzewania wlewano do już ogrzanego autoklawu roztwór o temperaturze bliskiej 100°C, lecz mimo to ogrzewanie trwało dłużej niż godzinę. Ciśnienie wzrastało przy tym od 120 do 160 atm. Wahania autoklawu utrzymywały ciecz w ciągłym ruchu. Wysokie ciśnienie zabezpieczało pozostawanie mydeł w formie roztworu, co przeciwdziałało zbyt niemu ich rozkładowi podczas długiego ogrzewania w wysokiej temperaturze.

Po osiągnięciu żądanej temperatury łączono autoklaw z podgrzanym uprzednio parownikiem i rozprężano zawartość do ciśnienia 1 atm wprowadzając równocześnie do parownika przegrzaną parę wodną. Mimo szybkiego parowania cieczy uzyskiwano w parowniku dzięki doprowadzaniu wysoko przegrzanej pary temperaturę powyżej 290°C. Mydła bezwodne wypadały na dno naczynia, a górą oddestylowały z parą wodną części niezmydlające się.

Kondensowano je w chłodnicy, w której temperatura chłodzącej wody wlotowej wynosiła ok. 40°C i rozdzielano w odbieralniku na zimno. Mydła rozcieńczono wodą do zawartości substancji tłuszczowej ok. 15% i hydrolizowano na gorąco steżonym kwasem siarkowym. Własności otrzymanych kwasów surowych przedstawiono w tabeli 3.

Z surowców o średniej długości łańcucha C_{24} — C_{26} otrzymano kwasy średnie C_{13} — C_{14} . Obniżenie l. estrowej w stosunku do produktu otrzymanego z autoklawu świadczy o tym, że w czasie tego procesu zachodzi uzupełniające zmydlenie. Zawartość części niezmydlających się spadała średnio do 2%, obniżyła się również zawartość oksykwasów, a wzrosła liczba jodowa; część oksykwasów przeszła po odszczerpieniu drobin wody w kwasy nienasycone. Uderzały wysokie straty surowca, które obejmowały głównie straty w kwasach tłuszczowych. W skali laboratoryjnej straty przy mvcu wodą produktów oraz po reakcji w autoklawie wynosiły przy jednym przejściu ok. 20%. Wg Prücknera⁷⁾ straty w skali przemysłowej są znacznie niższe, ale ponieważ „gacz” utlenia się tylko do ok. 1/3 a oddzielona parafina wraca do obiegu, straty powiększają się i sięgają w ruchu w sumie do 30% licząc na surowiec. W produktach po wyjściu z autoklawu stwierdzono obecność sody, która mogła powstać przy dekarboksylacyjnym rozkładzie kwasów tłuszczowych. Oddestylowana parafina posiadała barwę zielonkawo-żółtą, t. topnienia o kilku stopni niższą od wyjściowego surowca, liczbę zmydlenia ok. 5 i wysoką liczbę hydroksylową ok. 60. Zawartość alkoholi i innych związków tlenowych w oddestylowanej frakcji parafiny była wyższa niż w oddzielonych poprzednio frakcjach.

Surowe kwasy tłuszczowe poddano frakcjonowanej destylacji próżniowej. Zauważono przy tym, że przy bezpośrednim dłuższym ogrzewaniu już w 250°C następował częściowy rozkład kwasów, skutkiem czego wzrastała szybko zawartość

niezmydlających się części we frakcji III. Proponowana dla skali przemysłowej aktualnie¹⁵⁾ ciągła kolumnowa destylacja stworzyć może dogodne warunki ruchu i zapobiec rozkładowi kwasów we frakcjach powyżej C₁₀. Charakterystyczne jest, że liczba jodowa wzrastała jeszcze w czasie destylacji, co może pochodzić z rozkładu kwasów rozgałęzionych i reszty oksykwasów. Surowiec o węższych granicach wrzenia podany w tabeli 1 w rubr. 2 dawał lepsze wydajności podstawowej frakcji kwasów.

Wyniki destylacji zamieszczono w tabeli 4.

Wobec wysokich strat surowca przy przegrzewaniu roztworu mydeł w autoklawie wykonano również próby oczyszczenia mydeł od niezmydlających się substancji przez ekstrakcję przy pomocy organicznych rozpuszczalników. Przy 2—3 krotnej ekstrakcji roztworu mydeł (od którego oddzielono warstwę parafiny) benzyną o granicach wrzenia 80—100°C (w temperaturze ok. 70°C w stosunku 1:1) obniżono zawartość części niezmydlających się do ok. 6%. Tworzyły się przy tym dość trwałe emulsje, które utrudniały rozdział warstw. Dodałk rozpuszczalnika hydrofilowego (metanolu) do benzyny (stos. 1:2) znacznie polepszył wyniki. Wychodząc z mydeł, w których zawartość części niezmydlających się wynosiła 36% w przeliczeniu na substancję organiczną, po 2—3 krotnej ekstrakcji w temperaturze ca 60°C, przy stosunku mieszaniny rozpuszczalników do roztworu mydeł każdorazowo 1:1, otrzymywano produkt, z którego wydzielone kwasy surowe zawierały ok. 3,1% substancji niezmydlających się. Kwasy te posiadały jaśniejszą znacznie barwę niż kwasy po reakcji w wysokociśnieniowym autoklawie, l. estrowa ca 15—25, a zawartość części niezmydlających się we frakcji I i II po destylacji próżniowej była niższa od 3. Łączne straty w przeliczeniu na produkt utlenienia, wynosiły przy tej metodzie w pracach laboratoryjnych ok. 5%.

Zagadnienie oczyszczania mydeł przez ekstrakcję organicznymi rozpuszczalnikami w procesie ciągłym może mieć znaczenie przy rozbudowie syntezy kwasów tłuszczowych z uwagi na wyeliminowanie wysokich strat przy przeróbce mydeł w temperaturach powyżej 300°C. Proces utleniania należałoby dla tej odmiany prowadzić w warunkach szczególnie łagodnych, aby zapobiec tworzeniu się oksykwasów i innych niepożądanych związków, które nie ulegają przy ekstrakcji przemianom. W nawiązaniu do podanych wyżej prac nad syntezą kwasów tłuszczowych prowadzi się obecnie w Instytucie Syntezy Chemicznej, Oddział Kędzierzyn badania nad utlenianiem katalitycznym niższych od „gaczu” parafinowego frakcji węglowodorów celem uzyskania zwiększonej ilości kwasów poniżej C₁₀. Zauważono przy tym, że rozerwanie łańcuchów parafinowych zachodzi w ten sposób, iż średnia długość

cząsteczek kwasów otrzymanych w głównym produkcie utlenienia leży powyżej połowy średniej długości cząsteczek surowca użytego do utleniania.

Otrzymano 2.XI.54

Краткое изложение

Изложены результаты исследовательских работ автора по синтезу жирных кислот из парафина. Исследовано влияние температуры, скорости струи воздуха, прибавления катализатора на скорость окисления и свойства продуктов. Обращено внимание на большие потери сырья при возгонке неомыляющих частей от мыла при повышенных температурах и указаны преимущества экстракции при помощи растворителей. Изложены свойства полученных сырых синтетических жирных кислот и отдельных их фракций.

Summary

The results of investigating the synthesis of fatty acids from paraffin wax have been described. The influence of temperature, of air flow velocity, and of the addition of catalyst on oxidation rate and the properties of products have been studied. The high losses of raw material, when the unsaponifiable parts have been separated from soaps by distillation, and the advantages of extraction with solvents have been emphasized. The properties of the raw fatty acids obtained and of their different fractions have been given.

Literatura

1. Pat. niem. 32 705 (1884)
2. Pat. niem. 327 048 (1914)
3. Pat. ang. 142 507 (1916)
4. M. Bergmann, *Angew. Chem.*, **31**, 69 (1918)
5. Pat. niem. 621 973 (1931); Pat. ang. 478 317 (1936); Pat. ang. 487 317 (1936); Pat. franc. 832 546 (1937)
6. G. Schiller, *Z. f. Lebensmitteluntersuchungen*, **88**, 174 (1948)
7. H. Prückner, *Chem. Techn.*, **4**, 193 (1952)
8. F. Wittke, *Moderne Fettchemische Technologie, Gewinnung der höheren Fettsäuren durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe*, Leipzig 1940
9. A. Rieche, *Z. angew. Chem.*, **50**, 257 (1930)
10. H. Pardun, R. Kuchinka, *Erdöl u. Kohle*, **3**, 109 (1950)
11. K. Ziegler, L. Ewald, *Ann. Chim.*, **50**, 162 (1933)
12. W. Langenbeck, W. Pritzkow, *Chem. Techn.*, **2**, 116 (1950)
13. R. Zerner, *Chem. Ztg.*, **54**, 257 (1930)
14. I. Towbin, *Proizvodstvo sinteticheskikh moyuschich sredstv*, Moskwa 1949
15. R. Dobrowolski, *Przem. Chem.*, **9**(32), 419 (1953)

Otrzymywanie cyjanowodoru z metanu, amoniaku i powietrza

(Komunikat wstępny)

W. Mazgaj, M. Sarnowski i J. Zygałło

Instytut Syntezy Chemicznej, Oddział w Tarnowie

547.491.07:547 21:546.171.1:546.217

Podano wstępne wyniki z pracy w skali laboratoryjnej nad otrzymywaniem cyjanowodoru z metanu, amoniaku i powietrza. Wskazują one na to, że metoda bezpośredniego otrzymywania cyjanowodoru tą drogą będzie ekonomiczniejsza od znanych dotychczas metod formamidowej, względnie termicznej (przerób azotniaku). Charakterystyczną cechą tej metody jest prosta aparatura i duża zdolność przerobu.

Ogromny rozwój przemysłu mas plastycznych i włókien sztucznych na przestrzeni ostatnich lat zmusza nas do szukania możliwie tanich źródeł otrzymywania cyjanowodoru. Syntezy np. akrylonitryli oraz estrów kwasu metakrylowego opierają się na tanim cyjanowodorze jako podstawowym surowcu. Perspektywy rozwoju tych przemysłów są bardzo duże. Dlatego podjęto w naszym Instytucie w 1954 r. prace nad nowoczesnym sposobem otrzymywania cyjanowodoru.

Dotychczas stosowana u nas metoda otrzymywania cyjanowodoru dla potrzeb przemysłowych jest bardzo kosztowna, co podkreślają następujące stadia tego procesu:

- a. Koks + wapno = karbid (piece elektryczne)
- b. Karbid + azot = azotniak (piece elektryczne i aparatura Lindego)
- c. Azotniak + grafit = cyjanek wapnia (piece elektryczne)

d. Cyjanek wapnia + kwas = cyjanowódor + sól Ca
Jak widzimy trzy procesy technologiczne wymagają stosowania pieców elektrycznych. Wynikają stąd duże koszty jednostkowe wytwarzania cyjanowodoru.

Ze wszystkich znanych dotąd metod otrzymywania cyjanowodoru wysunęła się w ostatnich czasach na pierwsze miejsce metoda Andrusowa^{1, 2)}, która polega na bezpośredniej syntezie z metanu, amoniaku i powietrza. Należy podkreślić, że w Stanach Zjednoczonych A. P. oraz w Niemczech Zachodnich wybudowano kilka dużych fabryk cyjanowodoru wg tej metody³⁾.

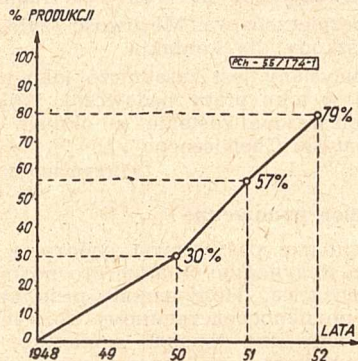
Za podjęciem prac nad tą metodą przemawiały u nas następujące względy techniczno-ekonomiczne:

1. tanie i łatwo dostępne surowce (gaz ziemny, NH₃, powietrze)

2. nieliczna obsługa.

Należało się również liczyć z faktem powstania kilku dużych fabryk opartych na tej metodzie.

Załączony wykres (rys. 1) ilustruje gwałtowny wzrost produkcji HCN w Stanach Zjednoczonych A. P. wg metody An-



Rys. 1. Wzrost produkcji HCN w Stanach Zjedn. A. P. metodą Andrusowa (NH₃, CH₄, powietrze)

drusowa. W 1948 r. produkcja HCN wg tej metody wynosiła 0%, w r. 1952 doszła już do 79% światowej produkcji cyjanowodoru wypierając tym samym wszystkie inne metody, jak formamido-wa itd. 4, 5, 6, 7).

Ostatnie wiadomości w prasie fachowej wskazują na dalszy jej wzrost.

Opis pracy

Załączony schemat ilustruje przebieg procesu w skali laboratoryjnej.

Gaz ziemny pobierany bezpośrednio z rurociągu przez reduktor przechodzi przez zwężkę pomiarową 7a do rurki dla mieszanki (10). Powietrze, zassane przez dmuchawę (1), przechodzi przez filtry dla usunięcia zanieczyszczeń (2) i następnie przez zwężkę 7b do rurki (10). Amoniak z butli (3) przechodzi przez zbiornik wyrównawczy (4) i zwężkę 7c do rurki (10). Mieszanka gazów wchodzi do reaktora, wykonanego z rurki kwarcowej (5), napełnionego kontaktem. W masie kontaktowej umieszczono termoparę Pt-Pt/Rh. Ogrzewanie elektryczne (regulacja opornicą względnie dławkiem przy transformatorze z zaczepami dla różnych napięć).

Gazy poreakcyjne, wychodzące z górnej części reaktora, ulegają szybkiemu chłodzeniu w dolnej części reaktora przy pomocy chłodnicy (6) zasilanej wodą.

Analizy chemiczne wykonywane podczas pracy:

1. Skład mieszaniny przed reaktorem (11)
2. Pomiar gazów poreakcyjnych (8)
3. Pomiar ilości gazów poreakcyjnych (12)

Reaktor:

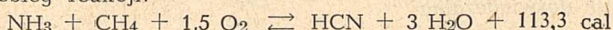
Rura kwarcowa o średnicy 15 mm i długości 350 mm

Pozostała aparatura: szkło laboratoryjne lub metale

Kontakty:

Siatka Pt oraz Pt na specjalnie przygotowanych nośnikach

Przebieg reakcji:



Załączona fotografia przedstawia aparaturę laboratoryjną.

Uzyskane wyniki:

Temperatury optymalne — około 700—900°C (zależnie od stopnia podgrzania gazów).

Stosunek objętościowy CH₄ : NH₃ = około 1 : 1

Procent objętościowy NH₃ w mieszaninie = około 11,5—12,5%

Szybkość przepływu mieszaniny = 450—500 NI/h/cm³

Warstwa kontaktu = 20—25 mm

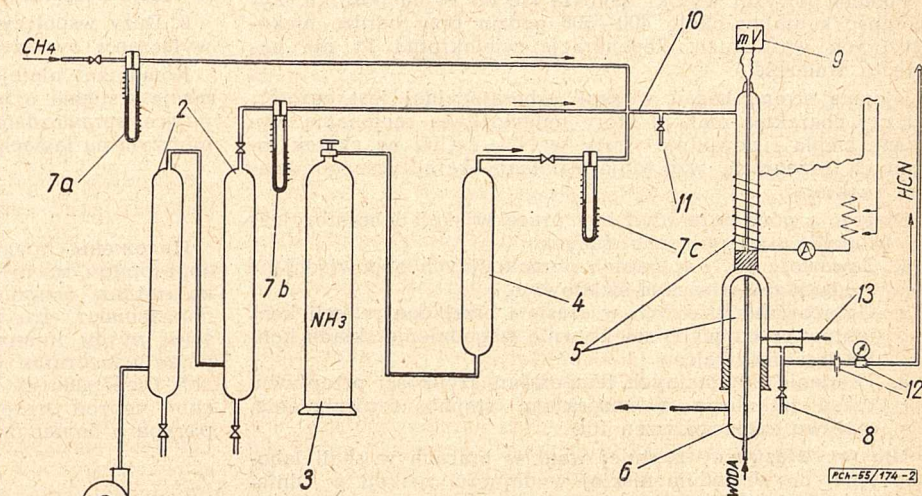
Wydajność NH₃ (liczona na HNC) = około 40%

NH₃ nieprzereagowany = około 27%

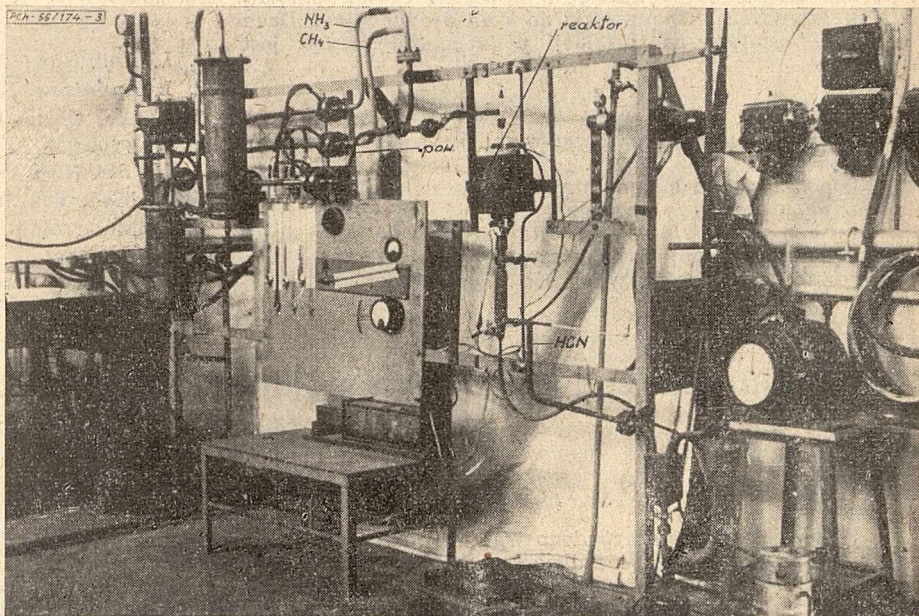
NH₃ straty = około 33% (bez uwzględnienia N zawartego w kondensacie po reakcji; uwzględnienie tego N podnosi wydajność na NH₃)

Wydajność CH₄ (liczona na HCN) = około 40%

CH₄ nieprzereagowany = około 13%



Rys. 2 Schemat aparatury laboratoryjnej do syntezy HCN z CH₄, NH₃ i powietrza
1 — dmuchawa powietrzna, 2 — filtry powietrzne, 3 — butla ze skroplonym NH₃, 4 — zbiorniczek ekspansyjny, 5 — reaktor z rurki kwarcowej, 6 — chłodnicza metalowa, 7 — zwężki dla przepływu gazów, 8 — pobór próbki do analizy, 9 — pomiar temperatur, 10 — rurka mieszaniny, 11 — pobór mieszaniny do analizy, 12 — zwężka i gazomierz, 13 — termopara



Rys. 3

CH₄ straty = około 47% (około 5% na CO₂ i około 42% na CO)

Skład chemiczny gazów poreakcyjnych:

HCN — około 6,5 — 6,7 % obj.

NH₃ — około 4,9 — 5,0 „ „

CO₂ — około 0,8 — 0,9 „ „

CO — około 7,0 „ „

O₂ — około 0,8 „ „

CH₄ — około 2,2 „ „

H₂ — około 16,4 „ „

N — około 61,2 „ „

około 99,8 — 100,2% obj.

Suma 100,0%

Wstępne próby z siatką Pt (1024 oczek/cm²), stosowaną normalnie przy spalaniu NH₃, wykazały stosunkowo krótką jej żywotność, zaledwie kilka godzin. Siatka na skutek nawęglania stała się krucha i uległa kompletnemu rozsypaniu.

Uwaga: siatka była już uprzednio w użyciu na oddziale kwaśno azotowego i została zastosowana z braku nowych siatek.

Daleko korzystniejsze wyniki uzyskano przy pomocy kontaktów Pt na nośnikach (szczegóły podane zostaną po zakończeniu prac). Zawartość Pt wynosiła 8—10%.

Podane powyżej wyniki odnoszą się do Pt na nośniku. Żywotność kontaktu około 400—500 godzin przy bardzo niekorzystnych warunkach. Regeneracja wielokrotna Pt nie następuje trudności.

Ujemną stroną badań w skali laboratoryjnej jest egzotermiczny charakter reakcji, który uniemożliwia racjonalną wymianę ciepła i powoduje straty w NH_3 i CH_4 na skutek lokalnych przegrzań, względnie działania katalitycznego ścianek reaktora.

Dlatego z góry ograniczyliśmy prace w skali laboratoryjnej do ustalenia następujących danych:

1. Zawartość HCN w gazach poreakcyjnych odpowiadająca średnim zawartościom światowym.
2. Opracowanie trwałych w czasie i przebiegu reakcji kontaktów pracujących selektywnie (zagadnienie składu kontaktu i nośnika).
3. Ustalenie optymalnych temperatur, szybkości przepływu, czasu zetknięcia z kontaktem, stopnia rozdrobnienia, wpływu zanieczyszczeń itd.

Nie przywiązujemy zbytniej wagi w pracach w skali laboratoryjnej do względnie niskiej wydajności reakcji w odniesieniu do NH_3 i CH_4 . Upoważniają nas do tego znane nam od wielu lat doświadczenia dotyczące reakcji chemicznych w fazie gazowej przy dużym pochłanianiu względnie wydzielaniu ciepła podczas reakcji.

Ustalenie optymalnych wydajności przy tego rodzaju procesach wymaga stosowania skutecznie działających wymienników ciepła, dających wyniki odtwarzalne w skali produkcyjnej. Pomijanie tego czynnika jest przyczyną często spotykanych niepowodzeń przy przejściu do skali produkcyjnej. Dane te zostaną ustalone na instalacji półtechnicznej, która jest w budowie.

Wnioski

Na podstawie uzyskanych dotąd wyników należy stwierdzić co następuje:

1. Metoda bezpośredniego otrzymywania cyjanowodoru wg Andrusowa jest wysoce opłacalna.
2. Proces ten charakteryzuje prosta i mała aparatura o dużej zdolności produkcyjnej (małe koszty inwestycyjne).
3. Prowadzenie procesu w sposób ciągły przez czas dłuż-

szy (kilka miesięcy) nie nastęczało trudności przy odpowiednio dobranym katalizatorze.

4. Wielokrotna regeneracja kontaktu jest możliwa.

5. Nieliczna obsługa aparatury produkcyjnej przy dużych możliwościach pełnej automatyzacji. Równomierne i stałe w czasie dozowanie trzech reagentów nie nastęcza trudności.

6. Duży współczynnik bezpieczeństwa. Możliwość szybkiego wyłączenia syntezy bez szkody dla kontaktu.

Komunikat niniejszy pomyślany jest zasadniczo jako informacja wstępna o będącej w toku pracy badawczej. Wyczerpujące sprawozdanie zamieszczone zostanie w okresie późniejszym na łamach „Przemysłu Chemicznego”.

Otrzymano 6.IV.55

Краткое изложение

Изложены предварительные результаты работы в лабораторном масштабе по получению цианистого водорода из метана, аммиака и воздуха. Полученные результаты показывают, что метод по непосредственному получению этим путем цианистого водорода гораздо экономнее других известных формамидного или термического методов (переработка цианамиды кальция). Характеристической чертой этого метода является его несложная аппаратура и большая производительность.

Summary

The preliminary results of laboratory work on preparing hydrogen cyanide from methane, ammonia, and air have been given. The described direct method of obtaining hydrogen cyanide should be estimated as more economical than the so far applied formaldehyde and thermic (decomposition of calcium cyanamide) methods. The advantages of the method are: simple apparatus and high output.

Literatura

1. L. Andrusow, *Ber.*, **60**, 2005 (1927)
2. L. Andrusow, *Z. angew. Chemie*, **48**, 593 (1935)
3. J. Lee, *Chem. Eng.*, **2**, 134 (1949)
4. A. Chretien, A. Thomas, *Memoires presentés Soc. Chim.*, **15**, 354 (1948)
5. U. Maffezzoni, *Chimica e. Ind.*, **34**, 460 (1952)
6. U. Maffezzoni, *Chimie et Ind.*, **69**, 842 (1953)
7. C. T. Kautter, W. Leitenberger, *Chemie-Ing. Techn.*, **25**, 697 (1953)

О некоторых zagadnieniach polimeryzacji blokowej metakrylanu metylu

Z. Sokalski i P. Szota

679.576

Instytut Syntezy Chemicznej, Oddział w Oświęcimiu

W serii doświadczeń zbadano wpływ tworzywa aparatury na polimeryzację blokową metakrylanu metylu oraz podano charakterystykę produktu polimeryzacji. Zbadano wpływ czystości monomeru na przebieg polimeryzacji blokowej oraz wpływ na własności otrzymanego produktu. Na podstawie wstępnych prac doświadczalnych ustalono normę czystości monomeru oraz optymalne warunki prowadzenia procesu polimeryzacji wstępnej. Zbadano wpływ niektórych tlenków w okresie polimeryzacji głównej na jej przebieg oraz na własności produktu.

Proces polimeryzacji blokowej jest typowym przykładem procesu, w którym wyraźnie występują trudności przy przejściu od skali laboratoryjnej do technicznej. Trudności te mają bardzo liczne przyczyny, z których na pierwszym miejscu należy wymienić:

1. Zagadnienie odprowadzania ciepła.
2. Niejednorodność polimeryzacji.

Z wyżej podanymi zagadnieniami wiąże się czystość i jakość surowca warunkująca przebieg procesu polimeryzacji w okresie głównym oraz możliwości zaburzeń (przegrzania, niejednorodność polimeryzacji), a tym samym i jakość otrzymanego produktu. Nie wszystkie wady szkła organicznego ujawniają się wtedy, gdy polimeryzację prowadzi się w skali laboratoryjnej. Niektóre wady występujące w wyniku napełniania zestawów uwydatniają się wówczas, gdy stosuje się zestawy odpowiednich rozmiarów. I dlatego chociaż prace doświadczone dotyczące polimeryzacji blokowej prowadzone były w skali laboratoryjnej, to wiele zagadnień opracowywa-

no w skali zwiększonej. Stosowano przy tym zestawy takich rozmiarów, aby grubość szkła organicznego odpowiadała w przybliżeniu grubości maksymalnej płyt produkcyjnych, a wymiary stanowiły w przybliżeniu 0,25 rozmiarów płyt skali technicznej.

Część doświadczalna

Celem doświadczeń było zorientowanie się odnośnie zachowania tworzywa na aparaturze półtechnicznej, na której był wytwarzany monomer dla dalszych doświadczeń.

Przygotowano blaszki z glinu, miedzi i stali KNR, które umieszczono w dużych szklanych probówkach wypełnionych metakrylanem metylu. Probówki umieszczono w łaźni wodnej. Parametry doświadczone oraz wyniki doświadczeń podano w tabeli 1.

W następnych doświadczeniach uzyskiwano wyniki powtarzalne. Na podstawie tych doświadczeń stwierdzono, że glin katalizuje proces polimeryzacji, miedź działa jako inhibitor,

Tabela 1

Lp.	Ro- dzaj blasz- ki	Ilość inicja- tora w %	Temp. głównie- go okre- su poli- meryza- cji w °C	Czas polime- ryzacji w godzi- nach	Jakość produktu
1	Al	—	55	3	twardy, białe zmętnie- nie, bańki
2	KNR	—	55	7	gęsty syrop
3	Cu	—	55	24	ciecz barwy niebieskiej
4	Al	0,03	35	3	twardy, białe zmętnie- nie, bańki
5	KNR	0,03	35	5	twardy czysty bez baniek
6	Cu	0,03	35	12	gęsty syrop barwy nie- bieskiej
7	—	0,03	35	4	twardy czysty bezbnieka

a stal KNR posiada słabsze działanie inhibitujące. Należy pod-
kreślić, że monomer może zawierać wolny kwas metakrylowy,
który może dawać sole z miedzią i glinem. Dla zorientowania
się w stopniu działania niektórych zanieczyszczeń monomeru,
jak: aceton, metanol, woda, hydrohinon, przeprowadzono do-
świadczenia w próbkach. Każdą próbkę monomeru (w ilości
około 30 ml) ogrzewano na wrzącej łaźni wodnej; dodawa-
no nadtlenek benzoilu rozpuszczony w małej ilości monomeru
i utrzymywano w tej temperaturze w ciągu 5—10 minut. Po-
tem powoli chłodzono do temperatury 35°C i utrzymywano
w tej temperaturze aż do osiągnięcia twardej konsystencji.
Następnie podwyższano temperaturę łaźni do 100°C i utrzy-
mywano ją w ciągu około pół godziny, potem próbkę chłodzi-
mo do temperatury pokojowej i oddzielano spolimeryzowaną
masę od szkła próbki. Bardziej charakterystyczne wyniki
tych doświadczeń podaje tabela 2.

Z doświadczeń wstępnych wynika konieczność używania
monomeru o znacznej czystości aby można z nich wyciągnąć
wnioski odnośnie wpływu zanieczyszczeń na jakość otrzyma-
nego produktu. W tym celu przygotowano zestawy półtechni-
czne o rozmiarach 600 × 500 mm o odległości płyt szkła
nieorganicznego 25—35 mm. Badania własności fizycznych
otrzymanego produktu dotyczyły twardości, udurowienia i prze-
zroczystości. Twardość badano na przyrządzie Schoppa wg
metody Brinella¹⁾. Udurowienie badano przy pomocy młota Char-
py, a przezroczystość oznaczano przy użyciu fotometru.

Proces polimeryzacji prowadzono w ten sposób, że wpro-
wadzano do reaktora monomer podgrzewano do temperatury
wrzenia i w tej temperaturze utrzymywano przez 10 minut.
Potem obniżano temperaturę do 80°, dodawano 0,03% nad-
tlenku benzoilu i utrzymywano w tej temperaturze przy ciąg-
łym mieszaniu i równoczesnym doprowadzaniu ciepła dotąd,
aż dopóki lepkość polimeryzującej masy nie osiągnęła oko-

ło 300 cP. Potem chłodzono polimeryzującą masę do tempera-
tury poniżej 30° i napełniano nią zestawy przygotowane z płyt
ze szkła krzemianowego. Napełnione zestawy umieszczano
w strumieniu powietrza ogrzanego do temperatury 27°, w któ-
rym zachodziła dalsza polimeryzacja. Gdy masa w zestawach
przybrała stałą konsystencję, wówczas przenoszono zestawy
do kąpieli wodnej lub parowej o temperaturze około 98°, gdzie
następowało wykończanie i oddzielanie płyt szkła organicz-
nego od szyb szkła krzemianowego. Wyniki doświadczeń po-
dano w tabeli 3.

Z danych doświadczalnych podanych w tabeli 3 wynika, że
poza czystością monomeru decyduje tu i wywiera wpływ jesz-
cze jakiś inny nieznaną czynnik. To samo dotyczy również
własności fizycznych otrzymanego produktu. Np. z monomeru
o czystości 98,5% przy czasie polimeryzacji wstępnej 2,5 go-
dzin otrzymujemy znacznie wyższą wydajność niż z mono-
meru 98,8-procentowego, który polimeryzowano wstępnie przez
także okres czasu. Należałoby oczekiwać, że przy tej nieco
wyższej czystości monomeru (98,8%) wydajność polimeru prze-
kroczy 80%, natomiast wynosi ona 70%. Obserwujemy także
nieprawidłowości niektórych własności fizycznych, np. twar-
dości polimeru. Te same anomalie można zaobserwować na
innych przykładach podanych w tabeli 3. Nieprawidłowości
występują również pod liczbą porządkową 7 i 8. Na podsta-
wie tych doświadczeń stwierdzono konieczność przeprowadze-
nia badań aktywności monomeru. Zastosowana metoda opiera
się na zasadzie kontroli lepkości polimeru uzyskiwanego
w znormalizowanych warunkach polimeryzacji. Według tej
metody próbkę monomeru w ilości 50 ml ogrzewano do tem-
peratury 93° w kalibrowanej długiej próbce o średnicy
15 mm do chwili uzyskania takiej lepkości, że wpuszczona do
tej próbki kulka o średnicy 5 mm na przestrzeni 50 mm
spadała w czasie jednej minuty. Na zasadzie tej metody ak-
tywności monomeru uważana jest za dobrą, jeżeli uzyskamy
taką lepkość po 2,5-godzinnym ogrzewaniu monomeru bez
aktywatora. Osiągano to zwykle przy monomerze o czystości
powyżej 98%, ale były partie monomeru, które mimo wysokiej
czystości wykazywały nieodpowiednią aktywność, jak to wy-
nika z tabeli 4.

W doświadczeniach podanych w tabelach 3 i 4 zestawy wy-
pełniano po górną krawędź formy polimerem po okresie
wstępnym i górną część zestawu zaklejano szczerbnie papie-
rem pociągniętym warstwą kleju dekstrynowego.

Z zestawienia podanego w tabeli 4 wynika, że stosując mo-
nomer o danej czystości i tej samej aktywności otrzymuje się,
praktycznie biorąc, te same wydajności polimeryzacji.

Przykłady takich faktów obserwujemy na tablicy 4 w po-
zycjach 9 i 12 oraz 8 i 10. Jeżeli aktywności znacznie się róż-
nią przy tych samych czystościach monomeru, wówczas otrzy-
muje się znaczne różnice wydajności oraz występują znaczne
różnice we własnościach fizycznych polimeru, przede wszyst-
kim w twardości. Przykładem takich faktów są pozycje 14 i 15
w tabeli 4. Wydajności podane w tabelach odnoszą się do
polimeru w stosunku do użytego monomeru. Straty wynikające
w procesie polimeryzacji odnoszą się do części niespolimery-
zowanej do końca (na twardą masę). Część niespolimeryzo-
wana jest częścią o małej aktywności, która oddziela się sa-

Tabela 2

Lp.	Czystość monomeru	Ilość inicjatora w %	Dodane zanieczyszczenie 0,1 ml/30 ml monomeru	Czas polimeryzacji w godzinach	Jakość produktu
1	95,5	0,1	woda	4	białe zmętnienie, bańki
2	95,5	0,1	bez dodatku	4	dużo baniek
3	95,5	0,1	aceton	6	biała twarda gąbka
4	96,0	0,03	bez dodatku	4	kilka baniek
5	96,0	0,03	metanol	5	dużo baniek
6	96,0	0,03	metanol + woda	6	bańki i białe zmętnienie
7	96,5	0,03	bez dodatku	4	przezroczysty bez baniek
8	96,5	0,03	woda	6	białe punkty i zmętnienie
9	96,5	0,03	aceton	8	dużo baniek
10	97,0	0,03	bez dodatku	4	bardzo czysty bez baniek
11	97,0	0,03	woda	6	białe punkty i zmętnienie
12	97,0	0,03	metanol	5	kilka baniek
13	97,0	0,04	bez dodatku	3	bardzo czysty bez baniek
14	97,0	0,01	bez dodatku	5	bardzo czysty bez baniek

Tabela 3

Lp.	Czystość monomeru %	Czas polimeryzacji wstępnej w godzinach	Własność otrzymanego produktu			Wydajność w %
			Twardość kg/mm ²	Udarowość kg/mm ²	Przezroczystość w %	
1	95,5	2 ³⁰	17,2	11,4	86,6	69,4
2	96,0	2 ⁰⁰	18,6	11,3	87,2	80,0
3	96,0	2 ⁰⁰	18,6	11,2	87,2	76,0
4	97,5	2 ³⁰	19,2	12,0	92,2	86,3
5	97,6	2 ⁰⁰	19,6	12,3	92,5	84,0
6	98,5	3 ⁰⁰	18,6	12,2	90,8	90,2
7	98,5	3 ⁰⁰	18,8	12,6	92,5	90,6
8	98,5	2 ³⁰	19,6	12,3	92,5	80,0
9	98,8	2 ⁰⁰	18,8	12,0	92,0	90,8
10	98,8	2 ³⁰	16,4	12,5	91,5	70,0
11	99,0	2 ³⁰	20,8	12,9	92,5	72,6

Tabela 4

Lp.	Czystość monomeru w %	Aktywność w godzinach	Czas aktywacji okresu wstępnej w godz.	Własności otrzymanego produktu			Wydajność polimeru w stosunku do monomeru w %
				Twardość w kg/mm ²	Udarowość w kg/mm ²	Przezroczystość w %	
1	97,00	2 ⁰⁰	2 ³⁰	18,1	12,2	91,4	84,2
2	97,79	2 ³⁰	2 ³⁰	19,3	12,6	91,6	94,4
3	97,80	3 ¹⁰	4 ⁰⁰	17,9	11,7	90,4	70,0
4	98,00	2 ⁰⁸	2 ³⁰	18,3	12,2	89,0	90,0
5	98,30	2 ³⁰	2 ³⁰	18,3	12,1	91,0	90,8
6	98,19	2 ³⁰	2 ⁰⁰	19,3	12,6	92,4	94,6
7	98,36	3 ¹⁰	2 ⁰⁰	18,4	11,6	90,4	75,6
8	98,40	2 ⁰⁰	2 ³⁰	19,2	12,6	91,5	94,0
9	98,50	2 ³⁰	2 ³⁰	18,8	12,6	92,3	95,0
10	98,50	2 ³⁰	2 ³⁰	19,1	12,7	91,3	94,0
11	98,60	3 ⁰⁰	2 ³⁰	18,4	12,4	90,2	68,0
12	98,70	2 ⁰⁰	2 ³⁰	19,9	12,8	92,4	94,5
13	88,80	4 ⁰⁰	2 ³⁰	16,3	10,8	90,2	60,4
14	98,86	3 ⁰⁰	2 ⁰⁰	18,0	12,3	89,9	76,6
15	99,06	2 ¹⁰	2 ⁰⁰	19,4	12,6	91,9	94,0
16	99,30	2 ²⁰	2 ⁰⁰	19,6	12,8	92,6	95,0

moczącznie w polimerizujących zestawach od polimerizującej aktywnej części. Mało aktywna część jest inhibitowana przez zanieczyszczenia monomeru. Zagadnienie inhibitowania procesu polimerizacji jest zagadnieniem względnym. Inhibitor procesu polimerizacji reaguje z rodnikiem R^{*} tworząc rodnik X^{*} Rodnik X^{*} otacza mnóstwo cząsteczek monomeru. Jeżeli rodnik X^{*} jest trwalszy od rodnika R^{*} (określając trwałość przez reaktywność względem monomeru), to nie zaatakują on praktycznie cząsteczki monomeru i wzrost będzie poważnie zwolniony. Nastąpi wówczas opóźnienie reakcji polimerizacji.

Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że w polimerze nie wszystkie cząsteczki są równoważnościowe pod względem aktywności. Odnosnie wyżej wymienionej mało aktywnej części można stwierdzić, że na drodze oddestylowania monomeru w próżni uzyskuje się z jednej strony w destylacie monomer, a z drugiej — w pozostałości polimer. Aktywność oddestylowanego monomeru uwarunkowana jest stopniem jego czystości i ilością substancji inhibitujących, które przedostały się do niego w czasie destylacji. Pozostałość natomiast z reguły wykazuje po oddestylowaniu większą aktywność, co jest do-

wodem, że do destylatu dostały się substancje inhibitujące. Destylat w takich wypadkach wykazywał znacznie mniejszą czystość niż monomer pierwotny (90—94%).

Fakty te znajdują potwierdzenie w zwiększonej aktywności łatwo polimerizującej warstwy dolnej w zestawie i trudniejszej polimerizacji znacznie mniej aktywnej warstwy górnej, której ilość decyduje o wydajności procesu polimerizacji.

Jeżeli wziąć pod uwagę, że wysokość warstwy mniej aktywnej kształtuje się bardzo niekorzystnie w zestawach umieszczonych w pozycji pionowej, a bardzo korzystnie w zestawach ułożonych poziomo, jasne jest, że wydajność polimerizacji będzie znacznie większa przy poziomym ułożeniu zestawu.

Założmy, że objętość monomeru mniej aktywnego stanowi 10%, to w zestawie pionowym, o wysokości 500 mm, szerokości 400 mm i grubości 10 mm, maksymalna wysokość warstwy mniej aktywnej może wynosić 50 mm, podczas gdy w tych samych zestawach poziomych wysokość tej warstwy może wynosić tylko 1 mm.

Z faktów tych wynika, że polimerizacja w pozycji poziomej jest wydajniejsza, ponieważ spolimerizowanie nieaktywnej warstewki o wysokości 1 mm nawet przez dodatkową termiczną aktywację w zestawach jest znacznie prostsze niż spolimerizowanie warstwy 50 mm w zestawach pionowych.

Wnioski takie wyciągnięto z całego szeregu doświadczeń, z których podajemy jeden przykład charakterystyczny. Przy prowadzeniu procesu w pozycji pionowej zestawu o wymiarach: wysokość 60 cm, szerokość 50 cm, grubość 2 cm, warstwa nieaktywna wynosiła 6 cm. Po całkowitym spolimerizowaniu warstwy aktywnej podniesiono temperaturę o 50 i w ciągu 24 godzin spolimerizował 1 cm warstwy nieaktywnej. Należy sądzić, że ułożenie tego zestawu w czasie polimerizacji w pozycji poziomej pozwoliłoby na znacznie łatwiejsze spolimerizowanie całej 2-milimetrowej warstewki.

Przyczyny niejednorodności powierzchni polimetakrylanu metylu*)

W związku z zagadnieniami już opisanymi wyłania się zagadnienie przyczyn niejednorodności powierzchni płyt z polimetakrylanu metylu. Przyczyną oddzielenia mniej aktywnej warstwy od polimeru jest reakcja polimerizacji, w której aktywne cząsteczki biorące udział we wzroście łańcuchów stwarzają coraz to większą różnicę gęstości między cząsteczkami polimeru a częścią nieaktywną, dzięki czemu w polu grawitacyjnym następuje ich rozdział. Rozdział mniej aktywnej części od polimeru ułatwiony jest dzięki kontrakcji objętości polimerizującego układu. Potwierdzenie tego faktu znaleziono w przykładach polimerizacji polimeru o konsystencji ciasta. „Ciasto” podpolimeru przygotowywano w specjalnym urządzeniu gwarantującym nagłe ochładzanie odpowiednio gęstej masy. Był to reaktor o gęsto ułożonych zwojach węzownicy i o podwójnych ściankach. Raptowne chłodzenie można było przeprowadzać dwustronnie: przy pomocy węzownicy oraz płaszcza wodnego. Reaktor zaopatrzony był w odpowiednio wytrzymałe mieszadło.

„Ciasto” wprowadzone do dużego zestawu pozostawiono w temperaturze 25°C. Po upływie 30 godzin stwierdzono pojawienie się w górnej części zestawu ruchliwej cieczy. W miarę przebiegu polimerizacji utworzyła się granica między polimerem a ruchliwą cieczą. Aktywacja tej cieczy zachodziła od powierzchni polimeru. (Aktywujące działanie polimeru stwierdzono doświadczalnie). Pojawienie się ruchliwej cieczy można wytłumaczyć ułatwionym rozdziałem przez zmniejszenie objętości.

W przypadku takiego rozdziału zachodzi możliwość powstawania defektów powierzchniowych. Przyczyną ich powstawania jest niejednorodność wynikała na skutek rozdzielania się faz: aktywnej, mniej aktywnej i polimeru.

Aczkolwiek stwierdzono istnienie szerokiego zakresu rodzajów defektów powierzchniowych, to wytłumaczenie ich powstawania sprowadza się do zagadnienia niejednorodności polimerizacji. Zasadniczo rozróżniamy dwie grupy defektów powierzchniowych: 1) defekty makropolygonalne występujące w okresie polimerizacji oraz 2) defekty mikropolygonalne, które powstają w czasie polimerizacji, ale dopiero po wygrzaniu w temperaturze 135° przez 20 minut stają się widoczne dla oka.

Makropolygonalne defekty

Polimer przygotowany w okresie polimerizacji wstępnej i wlewany do zestawu w temperaturze odpowiednio wyższej niż temperatura otoczenia powoduje odparowanie monomeru. Po skropleniu par monomeru (który w syropie mógł być inhi-

*) Próby wyjaśnienia polygonalnej niejednorodności.

bitowany) na chłodniejszych ściankach szkła nieorganicznego, aktywność monomeru może zostać zmieniona. Już w pierwszej chwili po napełnieniu zestawu polimerem przy równoczesnej kondensacji par na ściankach szkła nieorganicznego stworzone zostały warunki kształtowania się niejednorodnej powierzchni polimeru. Doświadczalnie stwierdzono, że, w przypadkach kondensacji par na ściankach szkła nieorganicznego, w miejscach tych powstają defekty makropolygonalne. Po doprowadzeniu polimeryzacji do końca oraz odklejeniu płyty szkła nieorganicznego defekty te występują w postaci wkłęsnięć różnej wielkości. Występowanie tego rodzaju defektów stwierdzano zawsze, gdy zachodziła kondensacja par monomeru na szkle.

Mikropolygonalne defekty

Niejednorodna powierzchnia polimeru może powstać również, gdy temperatura wprowadzanego do zestawu polimeru nie różni się od temperatury zestawu. W tym wypadku jednak nie powstają defekty makropolygonalne, lecz tworzą się zarodki defektów mikropolygonalnych, które można dostrzec gołym okiem dopiero po wygrzaniu płyty do temperatury 135°. W zestawach ułożonych poziomo zarodki defektów mikropolygonalnych występują wyłącznie na powierzchni dolnej polimeru.

Tworzenie się tych defektów tłumaczy się w sposób następujący. Niejednorodność dolnej powierzchni wynika z nierównomiernego oddzielenia się warstwy mniej aktywnej od polimeru. Natomiast górna powierzchnia jest jednorodna dzięki temu, że jest wymywana przez mniej aktywny a oddzielający się od dolnej warstwy monomer, który w tym wypadku jest czynnikiem powodującym jednorodność powierzchni.

Monomer jest dobrym rozpuszczalnikiem i dlatego łatwo zmywa polimer przyklejony w czasie napełniania zestawów do powierzchni szkła nieorganicznego. Następuje więc zmywanie powierzchni szkła nieorganicznego bardziej ruchliwą warstwą mniej aktywną. W poziomym układzie zestawu w korzystnych warunkach polimeryzacji wysokość warstewki mniej aktywnej wynosić może ułamek milimetra. W takich warunkach, w miarę postępu polimeryzacji warstwy dolnej, aktywacja górnej warstewki przebiega bardzo łatwo w sposób równomierny.

Dla potwierdzenia tych przypuszczeń porównywano defekty w zestawach prowadzonych pionowo. We wszystkich (około 50) przypadkach stwierdzono, że w zestawach pionowych występują defekty po obu stronach powierzchni szkła organicznego. We wszystkich przypadkach prowadzenia procesu polimeryzacji w pozycji poziomej (prób było kilkadziesiąt) stwierdzono jednostronną niejednorodność powierzchni. Stwierdzono również, że czystość monomeru posiada znaczny wpływ na stopień jednorodności powierzchni.

Metody badania niejednorodności

Jak wiadomo, polimetakrylan metylu rozpuszcza około 1% wody²⁾, przy czym dyfuzja wody w głąb polimeru odbywa się wg równania podanego przez Irany³⁾:

$$W = S \left(1 - 0,811 \cdot e^{\frac{p_t}{d^2}} \right)$$

gdzie: W — masa wody pochłoniętej przez tworzywo w czasie t
 S — ilość wody pochłoniętej przy nasyceniu
 t — czas wyrażony w dniach
 d — grubość płytki w centymetrach
 p — przenikliwość tworzywa w stosunku do wody

Np. wchłonięcie wody przez miejsca płytki, które praktycznie są spolimeryzowane do końca, może nie wywołać takich następstw, które by w sposób widoczny dla oka zmieniały własności polimeru. Najważniejszą cechą nasiąkliwości tworzywa, jak to podaje Irany, jest, że powierzchnia tworzywa nasycy się już po bardzo krótkim czasie doświadczenia. Pociąga to za sobą zmianę wszystkich własności, które zależą od stanu danej powierzchni. Lokalne miejsca, w których polimeryzacja nie jest zakończona, mogą natomiast na skutek dyfuzji wody wywołać głębsze zmiany. (Np. lokalna wymiana inhibitorów, dzięki którym nie zaszła do końca polimeryzacja).

Zmiany te uwiadamniają się w ten sposób, że w temperaturze 79°C powstają mikropolygonalne defekty. Pogłębienie różnic niejednorodności powierzchni przez użycie wody stworzyło pewne możliwości prowadzenia obserwacji mikroniejednorodnych defektów. Jeżeli porównać równorzędne próbki płytek wygrzane bez użycia wody w temperaturze 135°C i przy użyciu wody w temperaturze 79°C, można łatwo stwierdzić, że charakter defektu płytek wygrzanych w wodzie jest inny

Tabela 5

Lp.	Masa płytki w g	Tempera- tura w °C	Czas w godz.	Przyrost masy w g	% Wilgoci
1	226,21	6	200	0,04	0,018
2	242,90	25	200	1,82	0,740
3	187,75	6	400	0,81	0,430
4	193,91	25	400	1,23	0,600
5	207,48	25	800	1,95	0,90
6	212,35	30	200	1,79	0,84
7	224,42	30	400	1,93	0,86
8	217,12	35	200	2,22	1,02
9	193,90	35	400	1,91	0,99
10	186,45	40	200	2,43	1,30

niz płytek wygrzanych bez niej. Mikrodefekty wywołane przy użyciu wody posiadają większą powierzchnię. Podwyższenie temperatury wody, w której bada się płytki, do 100° pogłębia jeszcze bardziej zróżnicowanie własności niejednorodnej powierzchni. Uwidacznia się to w tym, że granice polygonalne stają się bardziej ostre.

Pozostawienie płytek na przeciąg 2 dni w wodzie i wygrzanie ich w temperaturze 79°C nie wywołuje już dalszych zmian niż uzyskane bez długotrwałego działania wody. Występowanie defektów przy użyciu wody stwierdzono na 30 próbkach. Wystąpiły one również na równorzędnych płytkach ogrzewanych do temperatury 135°C.

W kilku przypadkach defekty nie wystąpiły w wodzie i również nie wystąpiły w temperaturze 135°C. Dla kontroli procesu zbadano nasiąkliwość płytek polimetakrylanu metylu w wodzie. Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 5.

Sedymentacja polimeru

Celem obserwacji zjawisk sedymentacyjnych w polimerze prowadzono doświadczenia w zestawach pionowych w rozmiarach 60×45×2,5 cm. Zestaw wypełniano polimerem w temperaturze 27°C. Za pomocą lampy o promieniowaniu podczerwonym wywołano w górnej części zestawu lokalną polimeryzację, w wyniku czego wystąpiło pojawienie się wyraźnej powierzchni granicznej między dwiema fazami, polimerem półstałym i ciekłym.

Następnie cały zestaw pozostawiono nadal w temperaturze 27°C. Po upływie 40 godzin zauważono tworzenie się nowej powierzchni rozgraniczającej dwie fazy. Wystąpiła ona poniżej lokalnej polimeryzacji wywołanej lampą podczerwoną. Równocześnie zauważono znikanie lokalnego polimeru w górnej części zestawu. Zjawisko to można wytłumaczyć wzbogaceniem się warstwy górnej w mniej aktywny monomer, który jest zarazem lepszym rozpuszczalnikiem dla półstałego polimeru (ponieważ zawiera więcej substancji zanieczyszczających). Jeśli dla badanego układu półstały polimer — ciekły polimer zastosować teorię pęcznienia⁴⁾, to:

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S$$

dla równowagi pęcznienia $\Delta F = 0$
 przy czym

$$\Delta H = V_1 \left(\sqrt{\frac{E_1}{V_1}} - \sqrt{\frac{E_2}{V_2}} \right)^2 \cdot V_2^2$$

gdzie F — zmiany potencjału termodynamicznego pęcznienia
 H — entalpia pęcznienia
 S — entropia pęcznienia

$\frac{E_1}{V_1}$ — gęstość energii kohezyjnej cieczy

$\frac{E_2}{V_2}$ — gęstość energii kohezyjnej polimeru

V_1, V_2 — objętości molowe składników

Maksimum pęcznienia zachodzi wtedy, gdy $\Delta H = 0$.

Wtedy

$$\sqrt{\frac{E_1}{V_1}} - \sqrt{\frac{E_2}{V_2}} = 0$$

Pęcznienie w sposób samorzutny zachodzi tak długo, dopóki ΔF jest ujemne lub $T \cdot \Delta S > \Delta H$

Warunek równowagi $\Delta F = 0$

Jest to jedna z przyczyn, dlaczego reakcja polimeryzacji na granicy faz występująca w zestawach pionowych urywa się. Zmianę warunków równowagi można wywołać przez dodatek rozpuszczalnika, co spowoduje pęcznienie i rozpuszczanie albo przez ubytek rozpuszczalnika, co spowoduje polimeryzację. Jeśli chodzi o stronę teoretyczną tego zjawiska, to zmianę warunków pęcznienia wywołać można przez zmianę gęstości energii kohezynnej cieczy i polimeru, np. przez odparowanie cieczy. Powoduje to zmianę składu cieczy, która zachodzi w czasie polimeryzacji. Zainhibowany polimer traktujemy jako ciecz. Górną warstwę mało aktywną można termicznie uaktywnić. Dzięki temu proces polimeryzacji uwidoczni się przez przrystość fazy stałej polimeru, aczkolwiek granica faz staje się teraz mniej wyraźna i wskazuje na większy stopień napęcznienia.

Inhibicyjne działanie niektórych soli kwasu metakrylowego

1. Metakrylan sodu. Jednoprocentowy metakrylan sodu wprowadzano do metakrylanu metylu. Prowadzono polimeryzację dwóch płytek tym samym reżimem, lecz do jednej z nich nie dodano metakrylanu sodu. Nie zauważono zmian w szybkości polimeryzacji. Otrzymano polimer przezroczysty.

2. Metakrylan glinu wytwarzano w monomerze zawierającym kwas metakrylowy przez ogrzewanie go z blaszkami glinu. Monomer taki poddawano polimeryzacji. Stwierdzono, że sól glinu działa aktywująco. W miarę postępu polimeryzacji następowało wytrącanie się białego osadu.

3. Metakrylan miedzi. Jednoprocentowy metakrylan miedzi dodawano do metakrylanu metylu. Zauważono, że sól miedzi działa inhibująco.

W literaturze nie ma jasno sprecyzowanego poglądu na szkodliwość niektórych domieszek o charakterze stałych zanieczyszczeń. W doświadczeniach wstępnych zainteresowało nas przede wszystkim zagadnienie wpływu niektórych substancji stałych, a zwłaszcza substancji promieniotwórczych. Użyto w tym celu tlenku toru, który w postaci subtelnego proszku wprowadzono do polimeru o lepkości 300 cP. W drugim zestawie kontrolnym prowadzono równocześnie polimeryzację bez dodatku ThO_2 . Przeprowadzono polimeryzację dla trzech zawartości ThO_2 : 1%, 5%, 12%. Próbkę porównawczą o zawartości 1% i 5% praktycznie nie wykazały różnic w czasie polimeryzacji. Zawartość 12% ThO_2 wpłynęła bardzo wyraźnie na czas polimeryzacji, który był o 50% dłuższy. Polimeryzacja przebiegała bez żadnych zaburzeń, bez tworzenia się bąnk i bez przegrzań. Tak otrzymane tworzywo z zawartością 12% ThO_2 posiada wygląd porcelany.

Wymiana doświadczeń

Przegląd nowych metod pracy w przemyśle chemicznym

G. Gawecka

W walce o obniżkę kosztów własnych nowe metody pracy odgrywają bardzo dużą rolę. Poniżej podajemy przegląd najważniejszych nowych metod pracy wprowadzonych i stosowanych przez polskich nowatorów w przemyśle chemicznym. Stowarzyszenie Naukowo-Techniczne Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego doceniając znaczenie nowych metod pracy nie tylko je propaguje, ale również otacza nowatorów swoją opieką i pomaga im opracowywać stosowane metody przez ich uzasadnienie naukowe.

Inicjatywa Sióstr Gorzkowskich

Siostry Gorzkowskie pracują w Szczecińskich Zakładach Włókien Sztucznych w dwu współzależnych oddziałach produkcyjnych: jedna w oddziale przedziałni jedwabiu, druga w oddziale przewijalni (tzw. manipulacji). Jedwab w szpulach dostarczany z pierwszego z tych oddziałów do drugiego bywał nieraz w wewnętrznych warstwach zwójów na szpuli bądź źle nawinięty (z dużą liczbą zrywów), bądź przekwaszony itp. W stosowanym dotąd trybie postępowania nie podobna było stwierdzić kto w Oddziale przedziałni pracuje nieumiejętnie czy niedbale, co utrudniało usunięcie braków. Siostry Gorzkowskie współpracują stale ze sobą i wątpliwości pod tym względem mieć nie mogły: Zaproponowały też, żeby współ-

Ziemia krzemionkowa (SiO_2) wprowadzona do polimeru w ilości 1% nie wywołuje widocznych zmian w procesie polimeryzacji. Ilość ponad 1% opóźnia proces polimeryzacji (prawdopodobnie wpływ zaadsorbowanego tlenu powietrza na silnie rozwiniętej powierzchni, gdyż powierzchnia właściwa wynosi około 30 m^2/g).

Niejednorodność powierzchni polimeru może więc być powodowana przez opisane różnorodne zjawiska, jak nierównomierny rozdział, nierównomiernie pęcznienie, inhibicja rozpuszczonymi solami miedzi czy glinu a także obecność śladów wody.

Otrzymano 6.IV.55

Краткое изложение

В серии экспериментальных работ исследовано влияние материала аппаратуры на полимеризацию в блоке метилового метакрилата и также дана характеристика продукта полимеризации. Исследовано влияние чистоты мономера на ход полимеризации в блоке и также на свойства полученного продукта. На основании предварительных экспериментальных работ установлен стандарт чистоты мономера и также оптимальные условия ведения процесса предварительной полимеризации. Исследовано влияние некоторых окисей во время главной полимеризации на ее ход и также на свойства полученного продукта.

Summary

The influence of the material of apparatus on the trend of the bulk polymerisation of methyl methacrylate has been studied in a series of experiments, and the characteristics of products of polymerisation have been given. The influence of the purity of monomer on the trend of bulk polymerisation and on the properties of products obtained has been investigated. On the basis of preliminary experimental work the standard of purity of monomer and the optimum conditions for the process of polymerisation have been established. The influence of adding some oxides in the main period of polymerisation on the trend of reaction and on the properties of products has been discussed.

Literatura

1. Gost nr 4670—49
2. R. Houwink, *Elastomery i plastomery* (tłum. polskie), Warszawa 1953
3. E. P. Irany, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 1551 (1941)
4. B. B. Boonstra, A. G. Epprecht, R. Houwink, J. H. Teeple, J. W. F. van't Wout, *Elastomers and Plastomers, Their Chemistry, Physics and Technology*, New York 1950

praca w obu oddziałach odbywała się zawsze w stałych zespołach. W ten sposób numerowane szpule wyprodukowane w Oddziale przedziałni przez określoną robotnicę dostawały się do określonej grupy robotnic w oddziałach manipulacyjnych. Zespół taki, wspólnie zainteresowany w jakości produktu, obserwuje i kontroluje czynniki, od których ta jakość zależy. Inicjatywa Sióstr Gorzkowskich polega więc na wprowadzeniu współodpowiedzialności pomiędzy poszczególnymi produkcyjnymi oddziałami, na wzajemnej kontroli parametrów technologicznych, inaczej mówiąc na osiągnięciu pionów bez brakowych dzięki dobrej organizacji miejsca pracy.

Obserwacje pracy robotnic w przedziałni pozwoliły inżynierom przeprowadzić analizę pracy punktów, ustalić przyczyny błędów i usunąć je. Dzięki temu jakość jedwabiu na szpulach stała się jednolita. Inżynierowie opracowali wyniki otrzymane przy zastosowaniu tej metody, zestawiając je w tabelkach (np. liczbę zrywów).

Osiągnięto przy tym taki efekt ekonomiczny, że ilość otrzymanego jedwabiu pierwszego gatunku wzrosła o 15%, a ilość odpadków zmalała średnio do 4,5%.



Rys. 1. Piecowy Antoni Piekielny Rys. 2. M. Wrona i inż. Jaromin — opiekun-ka z ramienia SNTITPChem

Rys. 3. H. Abka i inż. Sieniewicz — opiekun z ramienia SNTITPChem

Rys. 4. A. Dąbrowski i A. Erlich

Rezultatem metody Piekielnego jest zmniejszenie pozostałości siarki w wypałkach (markazytowych) do 4‰ (przy normie 5‰) i utrzymanie wahań stężenia gazów w granicach 0,2‰ od wyznaczonej normy.

Hasło Haliny Abki — cewiarki na Oddziale Stożkowni w Chodakowskich Zakładach Włókien Sztucznych brzmi: „na mojej maszynie nie ma stojącego wrzeciona”, a jest realizowane przez umiejętną organizację pracy i ściśle współdziałanie aparatuowego z dyżurnym mechanikiem.

H. Abka obsługuje 48 wrzecion (norma 32 wrzeciona) utrzymując je stale w ruchu.

Dzięki wprowadzeniu hasła Haliny Abki w sierpniu ubiegłego roku produkcja na Oddziale Stożkowni wzrosła o 2‰.

Rozszerzenie inicjatywy pracy zespołowej Sióstr Gorzkowskich na cały Oddział pociągnęło za sobą nadto wprowadzenie lepszej organizacji pracy w ogóle, jak np. systematyczne dowożenie wózkami szpul do stanowisk pracy itp.

Inicjatywa Dąbrowsy i Wrony

Dąbrowsa i Wrona, pracownicy Tarnowskich Zakładów im. Feliksa Dzierżyńskiego, wprowadzili inicjatywę — ściśle współpracę laboranta z aparatuwym. Współpraca ta polega na tym, że laborant stale i bezpośrednio przekazuje aparatuwemu wynik swych analiz. Pozwala to na szybsze regulowanie procesu, poprawia wskaźniki użycia, zmniejsza ilość produkcji gorszego gatunku i umożliwia sygnalizowanie następnym stanowiskom, jaki produkt będzie im dostarczony. W celu lepszego przeszkolenia aparatuwych koła SNTITPChem opracowały barwne plansze przedstawiające przekrój aparatu i odbywającego się w nim procesu z uwypukleniem zasadniczych parametrów technologicznych, które stanowią o prawidłowości procesu i są oparte na jego zasadach teoretycznych.

Inicjatywa Dąbrowsy i Wrony wprowadzona w Oddziale Kwasu Azotowego pozwoliła podnieść produkcję pierwszego gatunku kwasu z 60‰ do 95‰ już w pierwszych miesiącach po wprowadzeniu tej metody.

W związku z powyższą opisaną inicjatywą Dąbrowsy i Wrony pozostają bardziej ściśle metody pracy inż. Z. Wojnarskiego, które mają na celu udoskonalenie pracy aparatuowego przez dostarczenie mu szczegółowej instrukcji technologicznej w formie wizualnej.

Po przeanalizowaniu pracy każdego aparatuowego ustalono najlepszą metodę obsługi danego aparatu i znaleziono optymalne parametry procesów chemicznych zachodzących w aparatach.

Wprowadzenie tej metody odbywa się w trzech fazach:

1. Okres przygotowawczy

Dla wprowadzenia nowej metody pracy Centralny Zarząd Przemysłu Syntezy powołuje Komisję Główną z naczelnym inżynierem zakładu jako jej przewodniczącym. W skład jej wchodzi: sekretarz Podstawowej Organizacji Partyjnej, przewodniczący Rady Zakładowej, przedstawiciele Stowarzyszenia, ZMP, Instytutu, kierownik Kontroli Technicznej. Główna Komisja za pośrednictwem komisji oddziałowych przeprowadza w każdym z oddziałów szkolenie załogi w celu ustalenia metody obsługi wybranego aparatu produkcyjnego, która to metoda mogłaby być uważana za wzór do naśladowania. Szkolenie polega na przeprowadzeniu narad z poszczególnymi zmianami załogi. Jednocześnie Komisja Główna wraz z komisjami oddziałowymi ustala najważniejsze granice optymalnych parametrów technologicznych obsługi i uzgadnia sposób wykonania planszy technologicznej. Planszę wykonywują człon-

kowie Stowarzyszenia, przy czym stanowi ona wynik analizy pracy aparatuowych, opracowanej przez Komisję Główną.

2. Pierwszy etap wykonawczy

Personel inżynieryjno-techniczny przystępuje do dokładnego rejestrowania wyników poszczególnych aparatuowych. Wyniki te są codziennie analizowane i zestawiane przez komisję oddziałową. Po kilkunastu dniach obserwacji Komisja ma już konkretny obraz wyników poszczególnych aparatuowych i może wybrać najlepszych.

3. Drugi etap wykonawczy

W tej fazie obserwuje się tylko najlepszych aparatuowych i robi się fotografie ich dnia roboczego. Kontrolę wykonania przeprowadza zespół członków Stowarzyszenia, który składa się z przedstawicieli dozoru oddziału Komisji Technicznej, Instalacji, Laboratorium.

Na podstawie tych obserwacji ustala się dokumentację pracy aparatuowych, ujętą w bardzo ściśle opisowe sprawozdanie. Komisja Główna i komisje oddziałowe analizują wyniki zespołu aparatuowych i ostatecznie opracowują dokumentację wzorcowej metody obsługi, którą — jako ściśle ujętą metodą technologiczną pracy najlepszych aparatuowych — zostaje uznana za wzór zasługujący na powszechne stosowanie.

Wprowadzenie metody inż. Wojnarskiego do poszczególnych oddziałów odbywa się w sposób następujący. Po wybraniu jednego z oddziałów przeprowadza się kolejno: szkolenie załogi, wykonanie planszy i pierwszą fazę obserwacji pracy. Przeciętnie trwa to dwa tygodnie. Na pierwszą naradę sprawozdawczą zaprasza się kierownictwo i aktyw następnego wybranego oddziału, który po zapoznaniu się z cyklem przygotowawczym, wyłania z kolei własną komisję oddziałową i przystępuje (po uzgodnieniu z Komisją Główną) do wykonania planszy. Druga narada sprawozdawcza na pierwszym oddziale wiąże do współpracy trzeci oddział itd.

W związku z wykonywaniem plansz wyszła na jaw potrzeba opracowania na nowo wielu reżimów technologicznych; trzeba było opracować uzasadnienia teoretyczne w celu wyjaśnienia nabytych nawyków praktycznych, wprowadzić uzupełnienia pomiarowe i kontrolne.

Nowa metoda była źródłem powstania wielu pomysłów racjonalizatorskich i przyczyniła się do rozwiązania licznych zagadnień technologicznych i ekonomicznych zakładu.

Należy podkreślić, że bardzo ważną rolę w tej metodzie odgrywają barwne tablice, które są wizualnym odtworzeniem aparatu w przekroju z uwypukleniem zasadniczych parametrów technologicznych decydujących o prawidłowości procesu i opartych o jego teoretyczne zasady.

Metoda A. Erlicha i A. Dąbrowskiego wprowadzona w Krakowskich Zakładach Przemysłu Farmaceutycznego w Oddziale witaminy B1 stanowi pewną modyfikację metody Dąbrowsy i Wrony i polega na współpracy aparatuowego z ekonomistą.

W przekonaniu, że zorientowanie się aparatuowego w sytuacji ekonomicznej musi się odbić korzystnie na jego pracy, inicjatorzy zaproponowali — aby obliczenia wyników ekonomicznych każdej szarzy produkcyjnej były dokonywane niezwłocznie i demonstrowane przy pomocy tzw. tablicy ruchowej.

Metoda składa się z czterech zasadniczych etapów.

1. Zaczyna się od przeszkolenia pracowników (niższego dozoru i aparatuowych) w zagadnieniach ekonomicznych produkcji, uwzględniając zwłaszcza strukturę kosztów własnych w oparciu o „tablice stałe”.
2. Planista i kierownictwo przeprowadzają bieżącą analizę sytuacji ekonomicznej produkcji.
3. Z wynikami obliczeń zapoznaje się pracowników przy pomocy „tablicy ruchowej”.

4. Planista wskazuje bezpośrednie możliwości uzyskania oszczędności w celu zabezpieczenia w ciągu miesiąca obniżki kosztów.

Metoda ta wprowadzona w końcu r. ub. w ciągu kilku miesięcy dała poważne oszczędności, m. in. trzykrotnie mniejsze niż poprzednio koszty produkcji.

Inicjatywa A. Piekelnego — st. piecowego w Poznańskich Zakładach Nawozów Fosforowych, polega na tym, że obsługuje on piece wraz z pomocnikami planowo i rytmicznie.

Kronika

SPRAWOZDANIE Z KOŁOKWIUM W OŚWIECIMIU POŚWIĘCONEGO ZAGADNIENIOM PRODUKCJI ZWIĄZKÓW ALIFATYCZNYCH JAKO BAZY DLA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO — ORGANICZNEGO

Kołokwium powyższe odbyło się dn. 27 kwietnia br i zostało zorganizowane staraniem Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Instytutu Syntezy Chemicznej, Oddział Oświecim.

Zebrań w imieniu Polskiego Towarzystwa Chemicznego otworzył Prezes Oddziału Oświecimskiego doc. dr Stanisław Hempel, który zapoznał zebranych z tematyką kołokwium dyskusyjnego i porządkiem zebrania.

Zwrócił przy tym uwagę na dwa zagadnienia w chemii związków alifatycznych: a) zagadnienie paliw płynnych i b) zagadnienie związków alifatycznych jako bazy wielkiego przemysłu organicznego.

Celem kołokwium było zebranie możliwie obszernego materiału dyskusyjnego na temat obu wymienionych zagadnień.

Na kołokwium zostały wygłoszone trzy referaty, po których nastąpiła ożywiona dyskusja.

Referat pierwszy, obejmujący zagadnienia surowcowe, związane z rozwojem przemysłu produktów alifatycznych, wygłosił dr A. Jarzyński. Po krótkiej części historycznej, obrazującej burzliwy rozwój wielkiej syntezy chemicznej, referent podkreślił, że synteza może się rozwinąć w oparciu o różne rodzaje surowców. Dla przykładu: w USA podstawowym surowcem do produkcji związków alifatycznych stała się ropa naftowa; w Niemczech rozwinęto wielką syntezę w oparciu o węgiel. Nie są to jedyne, nadające się do syntezy, surowce: bardzo duże ilości związków alifatycznych produkuje się jeszcze ze środków żywnościowych i drewna, choć udział tych surowców stale maleje przy wzroście znaczenia ropy. Ropa naftowa jest surowcem bezwzględnie najwygodniejszym: zawiera gotowe związki, należy je tylko z niej wyodrębnić.

W chwili obecnej zagadnienie wyboru surowca i droga rozwoju produkcji związków alifatycznych w Polsce nie są ostatecznie zdecydowane. Pewne nadzieje pokładano w poszukiwaniach nowych źródeł ropy naftowej. Nie dały one do tej pory spodziewanych rezultatów. Na odcinku syntezy panuje natomiast zastój: synteza nie rozwinęła się.

Sytuacja ta zaistniała m. in. dlatego, że dotąd brak decyzji, który z pięciu podstawowych surowców zostanie przemysłowi chemicznemu udostępniony. Surowcami tymi są: węgiel kamienny, węgiel brunatny, łupki bitumiczne (wraz z torfem), gaz ziemny i ropa naftowa. Referent podał dokładny przegląd krajowych zasobów tych surowców, a następnie omówił problemy związane z ich wykorzystaniem.

W naszych warunkach węgiel kamienny jest surowcem o największym znaczeniu. Użycie węgla kamiennego do syntezy wydaje się tym bardziej celowe, że stosuje się tu koks lub półkoks, a więc surowiec raz już wyzyskany chemicznie. Jednak jest to surowiec kosztowny, gdyż cena koksu kształtuje się u nas stosunkowo wysoko. Próba obniżenia kosztów produkcji syntyny przez uruchomienie półkoksu nie powiodła się. Pewien wpływ na obniżenie ceny półkoksu mogło by mieć rozwiązanie problemu lepszego wykorzystania smoły wylewnej.

Zdaniem referenta bardzo odpowiednim surowcem dla syntezy w Polsce jest węgiel brunatny. Podstawowym czynnikiem jest tu fakt istnienia gotowych, sprawdzonych wzorów technologicznych, które ograniczą konieczność drogiego eksperymentowania lub jeszcze kosztowniejszej improwizacji. Nie mniej ważnym momentem jest też pewność, że surowiec ten nie będzie eksportowany. Natomiast przyczyną rozczerowania jest decyzja zaniechania chemicznej przeróbki węgla z kopalni

W ten sposób szereg przemysłanych czynności zostaje wykonany w ustalonej przez niego kolejności w określonym czasie. Cykl pracy obejmuje około 2 godzin i powtarza się czterokrotnie w ciągu zmiany.

Dzięki planowości w pracy przebieg procesu technologicznego jest kontrolowany systematycznie i wszelkie odchylenia w nim są niezwłocznie regulowane, co pozwala zapobiegać w porę awariom.

W Koninie i przeznaczenie całej produkcji dla potrzeb energetyki. Poza tym złoża węgla brunatnego są u nas zbyt mało zbadane i w słabym jeszcze stopniu eksploatowane.

W dalszym ciągu referent stwierdził, że za mało uwagi poświęca się łupkom bitumicznym. Łupki syprowelowe występujące obok węgla kamiennego nie są wydobywane. Zdaniem referenta należałoby poddawać je wylewaniu. Została tu poruszona sprawa zaopatrzenia przemysłu chemicznego w surowce podstawowe. Odnosi się czasem wrażenie, że wbrew intencjom uczynienia chemii drugim co do wielkości przemysłem, na tym odcinku ma miejsce niedoceniające jej potrzeb.

Gaz ziemny jest obecnie surowcem importowanym. Jako surowiec wyjściowy do syntezy Fischera-Tropscha nie jest najlepszy. Skład gazu syntezowego otrzymywanego z metanu (duży nadmiar wodoru) narzuca konieczność stosowania katalizatora kobaltowego. Proces syntezy kalkuluje się najtaniej przy wytwarzaniu sy-gazu metodą ciśnieniowego zgazowania węgla (Lurgi). Ujemną stroną jest wysoka zawartość metanu (12—15% w gazie wymytmym). Atrakcyjną metodą jest zgazowanie pyłu węglowego dające niską zawartość metanu (poniżej 0,1%). Metoda ta realizowana jest w Finlandii w oparciu o importowany z Polski miał węglowy.

Zdaniem referenta przerób ropy naftowej jest konieczny nawet w oparciu o importowany surowiec. Petrochemia rozwija się w krajach nie posiadających własnej ropy. Największą trudnością jest zabezpieczenie regularnych dostaw ropy na przeciąg co najmniej 10 lat.

Na zakończenie omówiono zagadnienie uwodorniania węgla i najważniejsze kierunki rozwoju chemii acetyleny. Proces Bergiusa, choć dostarcza produktów mających znaczenie jako paliwo, nie ma u nas perspektyw rozwoju. Szereg acetylenowy będzie rozwijany, mimo wysokiej jeszcze ceny karbidu.

Najważniejsze zagadnienia poruszone w referacie podano w formie wniosków:

- 1) najcenniejszym surowcem jest ropa naftowa;
- 2) spalanie gazu ziemnego należy uznać za marnotrawstwo;
- 3) niepokojące jest niedoceniające chemicznej przeróbki węgla brunatnego;
- 4) należy powziąć decyzję odnośnie zabezpieczenia bazy surowcowej dla wielkiego przemysłu organicznego;
- 5) należy opracowywać metody wykorzystania łupków bitumicznych;
- 6) odnośnie petrochemii, trzeba rozpocząć prace przygotowawcze jak najwcześniej, by ewentualna decyzja przerobu ropy nie była dla przemysłu zaskoczeniem;
- 7) musi powstać plan rozwoju wielkiej syntezy organicznej.

Mgr K. Mitoraj w następnym referacie omówił metody otrzymywania związków alifatycznych, jako najważniejszych produktów w procesie wytwarzania paliw płynnych, z surowców naturalnych jak i na drodze syntezy. Kolejno omówiono sposoby wykorzystania gazu ziemnego i ropy naftowej. Przerabianie gazu ziemnego uwarunkowane jest w pierwszym rzędzie rozwiązaniem zagadnienia taniego sposobu jego transportu (rurociąg — kosztowny; próby transportu w cysternach w temp. —160°) i opanowaniem techniki niskich temperatur (rozdzielanie niższych węglowodorów). Referent naskirował najważniejsze sposoby przerobu metanu jako cennego źródła niższych związków alifatycznych, zwracając szczególną uwagę na cenne dla syntezy chemicznej olefiny znajdujące się w produktach krakingu.

Ropa naftowa jest podstawowym surowcem do produkcji olefinów. Najwięcej olefin daje katalityczny kraking ropy w fazie gazowej.

Wykorzystanie smoły wylewnej z węgla brunatnego napotyka na trudności związane z korozją, powodowaną obecnością dużej ilości związków tlenowych.

Łupki bitumiczne są za granicą obiektem intensywnych badań. W USA obecnie nie są przerabiane; traktuje się je jako rezerwę. We Francji używane są jako paliwo dla elektrowni.

Badania idą w kierunku znalezienia najwłaściwszych metod wykorzystania łupków. Istnieją dwa zasadnicze kierunki przerobu: ekstrakcja na ciepło (największa wydajność; trudności przy oddzielaniu składników mineralnych) oraz wylewanie. Uzyskiwane tymi sposobami oleje bitumiczne stanowią pośredni surowiec między ropą naftową a prasmolą: zawierają dużo olefin i związków heterocyklicznych.

Ważnym źródłem etylenu jest gaz koksoowniczy. Wyodrębnianie jest opłacalne jedynie przy jednoczesnym wykorzystaniu wodoru np. do syntezy amoniaku.

Szerzej omówiono produkcję alifatów syntetycznych. Proces Bergiusa nie może stanowić w naszych warunkach bazy dla rozwoju przemysłu produktów alifatycznych. Poza trudnościami w samej syntezie otrzymywane produkty dają się wykorzystać raczej jako paliwa. Gazol (do 15 kg ze 100 kg węgla) zawiera mało olefin.

Największe zainteresowanie budzi synteza Fischera-Tropscha, gdyż dostarcza węglowodorów alifatycznych o najwyższej czystości. Synteza na katalizatorze kobaltowo-torowym daje produkty od C_1 do C_{60} . W chwili obecnej jest to jednak proces bardzo kosztowny. Reakcja uwodorniania tlenku węgla przebiega niepomysłnie: połowa kosztownego wodoru wprowadzanego na kontakt jest dla procesu stracona, gdyż tworzy się woda. Warunkiem opłacalności procesu jest przeznaczenie produktów do dalszej przeróbki chemicznej. Panuje pogląd, że przyszłość syntezy Fischera-Tropscha zależy od rozwoju i opracowania metod pracy przy użyciu katalizatora żelazowego. Stosowanie tego katalizatora daje duże korzyści: katalizator jest tani, pozwala na otrzymywanie różnych produktów, przerabia gaz syntezowy o prawie dowolnym stosunku CO do H_2 . Na ogół produkty są nieco gorsze niż przy katalizatorze kobaltowo-torowym (szczególnie w gazu parafinowym) lecz zawierają dużo cennych olefin. Proces przebiega w wyższej temperaturze (220—350°), pod zwiększonym ciśnieniem (m. in. dla ochrony katalizatora) i przy użyciu niemodyfikowanego, oczyszczonego gazu wodnego. Stosowanie katalizatora żelazowego daje korzystniejsze wydajności czasowo-przestrzenne (stosunek objętości aparatury w m^3 do ilości produktu na godzinę wynosi przy Co 8—10; przy Fe — 14), jak również dużo mniejsze zużycie stali w odniesieniu do ilości otrzymywanych produktów.

Istnieją obecnie 3 zasadnicze kierunki rozwoju syntezy na kontakcie żelazowym.

Kierunek radziecki (kontakt żelazowo-miedziowy w warstwie nieruchomej, łagodne warunki temperatury i ciśnienia); kierunek niemiecki (Lurgi; kontakt nieruchomy, niska temperatura, duża szybkość przepływu gazu); oraz kierunek amerykański (kontakt fluidalny, wysoka temperatura, duże szybkości przepływu, główny produkt — gazolina). Synteza ta nie uzyskuje jeszcze swej ostatecznej formy.

Proces synolowy prowadzony w obecności wysokoaktywnych katalizatorów stopowych przy temperaturze ok. 180° i ciśn. 10—15 atm daje do 150 g produktów ciekłych i 5 g gazu z 1 m^3 syngazu, przy czym zawartość związków tlenowych sięga 55%. Rozdzielanie produktów trudne.

Proces okso jako źródło aldehydów alifatycznych pozwala przerabiać olefiny z syntezy Fischera-Tropscha. Do trudności związanych z realizacją procesu, prócz konieczności stosowania wysokich ciśnień, należy zaliczyć tworzenie się karbonylków.

Na koniec omówiono izo-syntezę (warunki zbliżone do syntezy metanolu) prowadzoną w obecności tlenków glinu i toru w temp. ok. 450° i ciśnieniu rzędu 100 atm. Produktów zawierają dużo izo-parafin, będących cennymi dodatkami do paliw.

W uwagach końcowych przedstawiono niesłuchanie szybki rozwój chemii związków alifatycznych na całym świecie. W konkluzji referent podkreślił, że jeśli polski przemysł chemiczny ma zająć drugie miejsce po przemyśle węglowym, należy jak najszybciej rozbudować własny przemysł petrochemiczny w oparciu o surowce alifatyczne pochodzenia syntetycznego.

Mgr inż. T. Blauth wygłosił referat poświęcony możliwościom wykorzystania i przerobu syntetycznych węglowodorów otrzymywanych w procesie Fischera-Tropscha. Podkreślił, że opanowane są u nas jedynie, ciśnieniowa synteza metanolu i becznieniowa na kontakcie kobaltowo-torowym. Wydaje się konieczne opanowanie syntezy na katalizatorze żelazowym, ciśnieniowej na alkalizowanym $ZnO + CrO_3$ i procesu okso. Dlatego należy zorganizować Instytut Badawczy, który jednocześnie powinien zająć się opracowaniem dalszej przeróbki produktów syntezy.

Obecna synteza daje węglowodory, będące wyjątkowo szlachetnymi surowcami dla otrzymywania całego szeregu dalszych produktów. W stosunku do produktów z ropy naftowej kalkulują się one dwukrotnie drożej, lecz posiadają cały szereg cennych własności, jak: wysoka stabilność, brak związków pierścieniowych, praktycznie brak izo-parafin i związków tlenowych. Własności te powinny decydować o sposobie wykorzystania tych produktów. Celowe i konieczne wydaje się przeznaczenie syntyny dla otrzymywania bezaromatycznych benzyn: aptecznej, ekstrakcyjnej, dla przemysłu gumowego itp., olejów dieslowych o wysokiej liczbie cetanowej, syntetycznych olejów lotniczych, kilku gatunków ceryzyn o t. t. od 70° do 120° oraz petrolatum syntetycznego o l. kw. poniżej 0,1.

Dalsze uszlachetnianie powinno iść w kierunku przeróbki chemicznej na chloroalkile, alkiloarylosulfoniany, mersole, oleje silnikowe, alkohole, aldehydy, kwasy, tłuszcze i woski.

W konkluzji referent stwierdził, że:

- 1) krajową produkcję alifatów powinno się oprzeć na węglu;
- 2) istniejącą syntezę powinno się objąć pracami badawczymi w szerokim zakresie;
- 3) należy zorganizować Instytut Badawczy do spraw syntezy z tlenku węgla i wodoru;
- 4) należy zainwestować syntezę na katalizatorze Co-ThO₂-MgO w takich rozmiarach, by można było stworzyć niezbędną bazę dla chemii związków alifatycznych.

W dyskusji pierwszy zabrał głos prof. Rosiński, który, nawiązując do referatu dr Jarzyńskiego, mówił o zagadnieniu węgla brunatnego. Z dziesięciu znanych złóż zaledwie dwa mogą być brane pod uwagę jako baza surowcowa, a mianowicie: Turów i Konin. Kopalnia w Turowie wymaga rozbudowy, Konin może dostarczyć surowiec od zaraz. W naszej sytuacji niesłuszne wydaje się przeznaczenie tych złóż wyłącznie dla energetyki. Poddanie węgla brunatnego wylewaniu pozwoli na uzyskanie węglopochodnych w ilości ok. 10% i dostarczy energetyce dostatecznej ilości paliwa w postaci gazów powytlenych i półkoku. Prof. Rosiński uważa za właściwe poruszenie tej sprawy ogólnie, jak również spowodowanie intensywniejszych badań geologicznych nad złóżami węgla brunatnego w Polsce.

W związku z wypowiedzią prof. Rosińskiego zabrał głos inż. Zaborowski, wskazując na nieekonomiczne wykorzystywanie węgla brunatnego, który obecnie w formie brykietów jest sprzedawany jako paliwo dla wsi.

Inż. A. Hopflinger przedstawił wyniki prac Zakładu Technologii Organicznej Politechniki Śląskiej prowadzonych pod kierunkiem prof. Leśnińskiego. Badania prowadzono głównie w kierunku otrzymania detergentów z wyższych frakcji syntyny. Zakończono prace nad alkiloarylosulfonianami. Otrzymano tanie, wysokowartościowe środki piorące, niezbędne w farbiarstwie, elektrolizie cynku (zwalczanie mgły kwasu siarkowego), galwanotechnice (zwiększanie trwałości powierzchni niklowych) jak również w gospodarstwie domowym. Badano również skład kogazyny. Otrzymano pewne pochodne aminowe mogące znaleźć zastosowanie jako środki antykorozyjne.

Mgr inż. J. Berak (Politechnika Śląska) wskazał na specyficzne odrębności rozwoju produkcji środków powierzchniowo czynnych w zależności od surowców, jakie były do dyspozycji.

W USA rozwinięto produkcję alkiloarylosulfonianów w oparciu o olefiny z ropy naftowej oraz wykorzystano do alkilowania związków aromatycznych urządzeń zbudowane w czasie wojny do produkcji wysokogatunkowych benzyn lotniczych. W ZSRR wykorzystano do produkcji mydeł kwasy naftenowe oraz produkuje się syntetyczne kwasy tłuszczowe. Produkcję szlachetnych środków piorących oparto na bazie ropy naftowej. Niemcy rozwinęły produkcję mersolanów i syntetycznych kwasów tłuszczowych w oparciu o surowce z procesu Fischera i Tropscha i parafinę z węgla brunatnego. W dalszym ciągu inż. Berak omówił sposoby przerobu kogazyny. Proces okso daje wysokiej jakości produkty do otrzymywania detergentów lecz wymaga kosztownej aparatury wysokociśnieniowej i stosowania trudno dostępnego katalizatora kobaltowego. Sulfonowanie kogazyny w niskiej temperaturze opracowano w Niemczech w skali półtechnicznej. Tego rodzaju postępowanie może okazać się bardzo korzystne przy sulfonowaniu w sposób ciągły.

Zdaniem prelegenta w Polsce należy rozwijać raczej produkcję mersoli niż skomplikowanych alkiloarylosulfonianów.

Inż. D. Gasztych (Politechnika Śląska) zwrócił uwagę na nie rozpatrywane zagadnienie wykorzystania gazu. Olefiny (ok. 30%) zawarte w gazolu można przeprowadzić drogą uwod-

nienia w odpowiednie alkohole lub użyć do produkcji alko-benzenu. Procesy te wymagają jednak ostrych warunków reakcji. Prowadzone w Katedrze prof. Leśniańskiego badania pozwalają przypuszczać, że można będzie bez mała ilościowo wykorzystywać olefiny z gazolu w procesie bezciśnieniowym i temperaturze pokojowej przy zachowaniu pewnych parametrów i dobraniu odpowiednich katalizatorów. Dla przykładu podano otrzymywanie kumenu, którego wodorotlenek jest cennym katalizatorem tzw. zimnej polimeryzacji butadienu. Ponadto ulega on rozkładowi pod wpływem czynników kwaśnych dając aceton i fenol.

Prof. Z. Wilk (Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków) mówił o możliwych kierunkach rozwoju syntezy organicznej w Polsce. Na wstępie zwrócił on uwagę na możliwość magazynowania spalanych lub wypuszczanych często w powietrze gazów koksowniczych przez wtłaczanie ich do porowatego złoża. Prof. Wilk podkreślił również konieczność należytego wykorzystania węgla brunatnego i łupków bitumicznych. Z pozostałości po wytłewaniu łupków produkowany jest w Szwecji cenny materiał budowlany (dobry izolator termiczny i akustyczny). Odnośnie ropy naftowej, zdaniem prof. Wilka nie istnieje szanse na otrzymanie tego surowca do przeróbki chemicznej. Pozostaje jeszcze jako surowiec — gaz ziemny. Przewiduje się możliwość wydobywania ok. 400.000 ton rocznie przez okres 15—20 lat. Cała gazolina, uzyskiwana w przyszłości z gazu ziemnego przeznaczona będzie do poprawiania jakości benzyn. Duże ilości gazu zużyje grzejnictwo precyzyjne i hutnictwo. Nie mniejsze ilości gazu przeznaczy się jako materiał pędny dla samochodów, do ogrzewania mieszkań, kotłów itp. Dla syntezy pozostanie ok. 100.000 ton.

Inż. Zaborowski zwrócił uwagę na fakt nieekonomicznego spalania gazu i postawił wniosek, by do celów opałowych używać gaz o wartości opałowej poniżej 4000 cal.

Mgr Bylicki (Uniwersytet — Warszawa) przybył na kolokwium w zastępstwie prof. W. Świętosławskiego. Wyjaśnił on, że stanowisko prof. Świętosławskiego w sprawie surowców ciekłych zostało wyrażone w referacie, który był tematem obrad Zjazdu PAN w lutym br. Zdaniem prof. Świętosławskiego w naszych warunkach nie uda się rozwiązać problemu paliw w oparciu o procesy Bergiusa i Fischera-Tropscha. Prof. Świętosławski wysunął zagadnienie etylenu. Jako jedynie realny sposób uzyskania potrzebnych ilości etylenu uważa on krakowanie niewielkiej części importowanej ropy.

Mgr A. Różycki (I. S. Chem.-Oświęcim) postawił wniosek uznania pierwszeństwa karbochemii pod warunkiem uszlachetnienia produktów syntezy.

Prof. Niementowski (Instytut Naftowy, Kraków) w swej wypowiedzi oddał pierwszeństwo petrochemii, przytaczając przykłady takich krajów, jak Anglia i Niemcy Zach., które posiadając dużo surowca węglowego rozwijają intensywnie

przerób ropy. W Polsce istnieje możliwość uzyskania etanu, propanu i butanu z gazu ziemnego. W związku z koniecznością importowania dużych ilości materiałów pędnych nasuwa się pytanie, czy sprowadzać ropę, czy też gotowe paliwo, a ropę przeznaczyć do przeróbki chemicznej.

Prof. Wilk nawiązując do wypowiedzi prof. Niementowskiego stwierdził, że w projektowanej inwestycji przemysłu naftowego do przerobu gazu ziemnego nie przewidziano instalacji do wykrapiania etanu i propanu. Gazy te przeznaczone do spalania. Prof. Wilk wysunął wniosek, by przy opracowywaniu dokumentacji wspomnianej inwestycji uwzględnić całkowite odgazolinowywanie do etanu i propanu włącznie.

Następnie zabrał głos prof. Tomasik (Politechnika — Wrocław) wyjaśniając, że sprawą petrochemii zajmuje się komisja powołana przez PKPG i MPChem. Import ropy jest trudny. Łatwiejszy jest import pewnych frakcji ropy, na których można by oprzeć produkcję związków alifatycznych. Z wypowiedzi czynników miarodajnych wynika, że takie rozwiązanie jest dość prawdopodobne.

Różnorodne możliwości przerobu frakcji syntyny pozwalają twierdzić, że synteza ma również przyszłość. Należy jednak prowadzić szerokie badania nad nowymi rozwiązaniami technologicznymi, przede wszystkim nad katalizatorem żelazowym.

Prof. J. Kowalski (Politechnika — Wrocław) omówił zagadnienie surowców do produkcji gazu syntezowego. Podkreślił on, że synteza jest ważnym problemem, przede wszystkim ze względu na wysoką jakość produktów, których dostarcza. Zdaniem prof. Kowalskiego najwłaściwszym surowcem do produkcji sy-gazu jest metan. Do dyspozycji chemii stoją jeszcze duże ilości gazu koksowniczego i węgla brunatny. Łupek bitumiczny jest surowcem trudnym do przerobu. Zawiera on dużo kamienia i nie może być wykorzystany tak jak w Szwecji, do produkcji materiału budowlanego. Prof. Kowalski stwierdził ponadto, że jego zdaniem możliwa jest zarówno realizacja procesu Bergiusa, jak i rozwój syntezy Fischera-Tropscha. W obu procesach koszty jednostkowe są zbliżone.

Na zakończenie doc. dr St. Hempel odczytał swój wniosek dotyczący organizacji prac badawczych w zakresie syntezy węglowodorów alifatycznych i prac podstawowych nad katalizatorami i samym procesem syntezy.

Z wypowiedzi referentów i dyskutantów należy wnioskować, że problem surowca dla syntezy jest nadal sprawą otwartą. Natomiast zdecydowanie popierano kierunek rozwoju przemysłu związków alifatycznych w oparciu o karbochemię. We wszystkich wypowiedziach podkreślano trudności w otrzymaniu odpowiednich do przeróbki chemicznej ropy naftowej, oraz zgodnie stwierdzano, że synteza węglowodorów ma duże możliwości rozwoju i powinna być przedmiotem intensywnych badań technologicznych i studiów ekonomicznych.

Errata

W numerze marcowym naszego czasopisma ostatnie zdanie artykułu na str. 153 winno brzmieć:

„Kwas solny otrzymuje się o c. wł. ok. 1,20 tj. ok. 40% wag. Odpowiada on wymaganiom ustalonym dla gatunku cz. a nawet cz. d. a wg norm polskich (11), jak tego dowiodły analizy kontrolne”.

Załączoną literaturę należy skorygować w sposób następujący:

1. Korczyński A., Kurs preparatyki chemicznej nieorganicznej i organicznej, Lwów, Warszawa, 1920. Leszczyński St., Siwiczki J., Technologia soli mineralnych, Warszawa 1954
2. Wolfrum A., Chemisches Praktikum, cz. II, Leipzig 1903.
3. Zawadzki J. Technologia chemiczna nieorganiczna, cz. II, Warszawa 1952
4. Gawrych St., Rozprawa doktorska, Poznań 1937. Kranz M., Rozprawa doktorska Poznań 1938
5. Polskie normy PN-C-84058, kwas siarkowy akumulatorowy, 1951
6. Pozin M. E., Technologia soli mineralnych, Warszawa 1953

10. Gasparian A. M., Trudy Eriew. politechn. in-ta, Proizvodstvo solianoj kisloty bez ochładzienia absorbiera, 1941
11. PN/C-80000, Odczynniki, kwas solny 1951

W numerze kwietniowym zauważyliśmy następujące przeoczenia drukarskie:

1. str. 175 w. 5 od góry powinno być: „w temperaturze 20° rozpuszcza się w 100 g wody $4,2 \cdot 10^{-6}$ g PbCrO_4 , gdy PbSO_4 więcej, bo $4,2 \cdot 10^{-3}$ g (11)”
2. str. 178, kol. prawa, w. 20 od dołu powinno być „i pozwala zidentyfikować”
3. str. 180, kol. lewa, w. 6 od dołu powinno być „porównawczo”
4. str. 181, kol. pr., w. 27 od dołu powinno być PbCrO_4
5. str. 181, kol. pr., w. 20 od dołu powinno być „począwszy od preparatu nr 5”

W numerze czerwcowym str. 302, kol. prawa, należy ustęp rozpoczynający się od słów „Na rys. 1 i 2 przedstawiono...” a kończący się tablicą 2 czytać po słowach: „Temperatura usieciowania wynosiła we wszystkich wypadkach $150^\circ \pm 5^\circ$ ” (str. 303 kolumna lewa, w. 8 od dołu)

Uwaga czytelnicy!

Pewność regularnego otrzymywania naszego czasopisma daje jedynie zgłoszenie prenumeraty na warunkach i w terminach p. odanych na drugiej stronie okładki.

I. CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA.

223W 542.973:665.534 IChO
 Sanford R., Friedman B. (Sinclair Research Laboratories, Inc. Harvey, 111.): **Reforming na katalizatorach węglowych.** „Reforming with carbon catalysts. „Industr. Engng. Chem., t. 46, nr 12, grud. 54, s. 2568, A4, 4 str., 10 tabl., 5 poz. bibl.
 Przeprowadzono badania nad promotorowaniem alkaliom katalizatora z węgla aktywowanego, stosowanego do reformowania niskooktanowej nafty. Następnie badano wpływ rozcieńczania parą wodną lub wodorem, temperatury, ciśnienia, szybkości zasilania oraz regenerację katalizatora. Promotorowanie wodorotlenkiem, krzemianem, węglanem lub fosforanem sodu hamuje kraking i powiększa odwodornianie. Impregnowanie wodorotlenkiem potasu lub węglanem obniża aktywność katalizatora, dając paliwo o złych własnościach przeciwstukowych, a więcej węgla na katalizatorze. Węglan litu nie zwiększa aktywności katalizatora reformującego, ale katalizuje reakcję gazu wodnego. Rozcieńczanie parą wodną wykorzystuje się dla dostarczania ciepła do reaktora ze względu na endotermiczny charakter reakcji. Aktywność katalizatora przedłuża okresowe traktowanie go parą wodną w t. 1300°F. Katalizator węglowy ma mały wpływ na cyklizację i izomeryzację nftenów, natomiast wykazuje dużą aktywność przy reformingu i odwodornianiu.

224W 542.973:546.9 IChO
 Minaczew Ch. M., Szujkin N. J.: **Metale ósmej grupy jako katalizatory w reakcjach przemiany węglowodorów.** „Mietalły wosmoj grupy kak katalizatory w priewraszczenjach uglewodorodow“. Usp. chim. t. 23, nr 6, 54, s. 737; B5, 25 str., 6 tabl., 196 poz. bibl.
 Podano przegląd bibliograficzny prac dotyczących katalizatorów Pt, Rh, Ru, Ni, Co i Fe. Na wstępie zestawiono ich własności fizyko-chemiczne i strukturalne. Omówiono działanie tych katalizatorów w koloidalnym rozdrobnieniu i w postaci czerni. Zestawiono metody przygotowania katalizatorów na nośnikach oraz metodę przygotowania Ni — Raney'a. Podano poglądy na wpływ rozmaitych czynników na aktywność i trwałość katalizatorów ósmej grupy.

225W 542.938:542.973:547.539.2.09. IChO
 Frejdlin L. Ch.: **Katalityczna hydroliza w fazie gazowej chlorowcopochodnych węglowodorów aromatycznych wobec sili-każelu i miedzi.** „Kataliz parofaznowo gidroliza aromaticzeskich gałoidouglerodow siliakagielem i miedju“. Usp. Chim., t. 23, nr 5, maj 54, s. 581, B5, 22 str., 5 tabl., 5 wykr., 66 poz. bibl.

Autor na przykładzie chlorobenzenu omawia reakcję katalitycznej hydrolizy w fazie gazowej. Proces jest niezmiernie ważny ze względów technologicznych, prowadzi bowiem do otrzymywania fenolu. Przytoczono rozwój badań i doboru katalizatorów do tego procesu. Rozpatrzono stronę teoretyczną hydrolizy oraz wpływ chlorowca (chloru, bromu, jodu, fluoru) na proces działania katalizatora krzemowego i miedziowego na proces hydrolizy chlorowcopochodnych węglowodorów aromatycznych. W zakończeniu podano wzory dotyczące kinetyki procesu.

226W 542.951:547.562:541.127.1 IChO
 Hart H., Cassis F. A. (Michigan State College): **Autokataliza w alkilowaniu aromatyków.** Reakcja fenolu z chlorkiem trójfenyłometylowym. „Autocatalysis in aromatic alkylations. The reaction of phenols with triphenylmethyl chloride“. J. amer. chem. Soc., t. 176, nr 6, marz., 54, s. 1634, A4, 4,5 str., 3 wykr., 1 tabl., 16 poz. bibl.

Badano kinetykę reakcji alkilowania w pierścieniu fenolu i o-krezolu chlorkiem trójfenylo (trytylo) metylowym. Wykreślone krzywe mają kształt litery S, typowy dla reakcji autokatalitycznych. Jeśli przed alkilowaniem fenol został nasycony chlorowodorem, reakcja przebiega wg. równania III-go stopnia, tj. szybkość = k_3 (fenol) (chlorek trytylu) (chlorowódor). Krzywe reakcje autokatalitycznych odpowiadają równaniu: szybkość = k_2 (fenol) (chlorek trytylu) + k_3 (fenol) (chlorek trytylu) (chlorowódor). Etery trytylo-arylowe roz-

kładają się gwałtownie pod wpływem chlorowodoru i prawdopodobnie nie są produktami pośrednimi alkilowania. Przedyskutowano mechanizm reakcji alkilowania i katalitycznego działania chlorowodoru.

II. CHEMIA NIEORGANICZNA

227W 546.34 IChO
 Lit: **produkcja i zastosowanie.** „Lithium: production and uses“. Chem. Age., t. 72, nr 1851, stycz. 55, s. 17, A5, 3,5 str., W artykule omówiono własności i występowanie litu, minerały, z których się go otrzymuje (metoda otrzymywania ze spodumenu), głównych producentów i importerów. Omówiono stale zwiększające się zastosowanie litu i jego związków: w ratownictwie, sygnalizacji, do produkcji bomby wodorowej, w alkalicznych bateriach akumulatorowych, w metalurgii proszków, w urządzeniach klimatyzacyjnych, w metalurgii (do stopów) w spawalnictwie, w przemyśle ceramicznym, szklarskim, naftowym, jako katalizatora i do odsiarczania stali.
 Podano obecny wzrost popytu USA na lit w stosunku do okresu przed I wojną światową.

III. CHEMIA ORGANICZNA

228W 542.958.1:547.232:547.434.2:547.447.4. IChO
 Hass H. B., Hudgin D. E. (Purdue Univ.) **Nitrowanie w fazie gazowej alifatycznych eterów, alkoholi, ketonów i kwasów karboksyłowych.** „Vapor phase nitration of aliphatic ethers, alcohols, ketons and carboxylic acids“. J. amer. chem. Soc., t. 76, nr 10, maj 54, s. 2692, A4, 2 str., 1 tabl., 26 poz. bibl.
 Technikę nitrowania w fazie gazowej zastosowano do alifatycznych eterów, alkoholi, ketonów i kwasów. Nitrowanie eterów alifatycznych daje nitroetery i nitroalkany. Alkohole nitrowane dają nitroalkany i tylko w przypadku 2-metylo-1-propanolu otrzymano nitroalkohol. Ketony przy nitrowaniu dają nitroketony i nitroalkany; a kwas propionowy daje kwas β -nitropropionowy.

229W 542.952:536.77:547.12 IChO
 Kiriejew W. A.: **Chemiczna zdolność reakcyjna i własności termodynamiczne niektórych węglowodorów.** „Chimiczeskaja rieakcionnosposobnost i tiermodinamiczeskije swojstwa niekotorych uglewodorow“. Usp. Chim. t. 23, nr 8, 54, s. 921, B5, 21, 5 str., 11 wykr., 14 tabl., 20 poz. bibl.
 W artykule porównywane są na podstawie materiałów literaturowych parametry termodynamiczne reakcji izomeryzacji i rozkładu węglowodorów w fazie gazowej. Reakcje te rozpatrywane są tylko w warunkach stałej temperatury i ciśnienia. Autor posługuje się w związku z tym funkcją, charakteryzującą tego rodzaju procesy — potencjałem „Z“ czyli swobodną energią przy $p = \text{const}$.

IV. CHEMIA ANALITYCZNA

230W 543.812:662.66 IChO
 Gray V. R., Whelan P. F. (National Coal Board, Stoke Orchard, Cheltenham): **Szybka metoda oznaczania wilgoci w węglu.** „Quick moisture method for coal“. Chem. a. Industry, nr 6, luty 55, s. 126; A4, 2,5 str., 3 wykr., 1 tabl., 2 poz. bibl.
 Oznaczenie polega na pomiarze przyrostu temperatury pod wpływem ciepła, wydzielającego się po zadaniu próbki węgla stężonym kwasem siarkowym. Oznaczenie jest mało dokładne (różnica wynosi ok. 5% przy zawartości wilgoci w próbce 20%). Omówiono wpływ węglanów (przy zawartości powyżej 5%). Metoda jest ograniczona do zawartości ok. 40% wody, gdyż powyżej tej wartości występuje parowanie, wpływające znacznie na dokładność pomiaru.

231W 545.84:615.75:615.711.62 IChO
 Castiglioni A., Vietti M. (Institut für Warenkunde der Universität Turin): **Analiza mieszaniny kofeiny, aspiryny i fena-cetyny za pomocą chromatografii bibulowej.** „Über die papierchromatographische Analyse der Mischungen von Cofein, Aspirin und Phenacetin“. Z. anal. Chemie, t. 144 nr 2, 55, s. 112, A5, 2 str., 3 poz. bibl.

Do analizy jakościowej mieszaniny, złożonej z aspiryny, kofeiny, i fenacetyny, użyto bibuły Whatmana Nr 1 i jako eluenta mieszaniny butanolu z amoniakiem (w stosunku objętościowym 4:1). Oznaczono wartość R_f dla tych związków. Na chromatogramie aspiryna wykazuje fluorescencję, a fenacetyna z jodem daje brązowe zabarwienie.

232W 547.422.04:545.223:679.567.2.

ICHO

Jordan Ch. B. (Paint and Chemical Laboratory, Aberdeen Prowing Ground Md.): **Szybka identyfikacja glikoli w żywicach alkidowych**. „Rapid identification of glycols in alkyd resins”. Anal. Chem., t. 26, nr 10, październik 54, s. 1657, A4, 1 str., 6 poz. bibl.

Metoda polega na zmydleniu próbki alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego, oddestylowaniu uwolnionych glikoli w mieszaninie azeotropowej z wodą i ksylenem, a następnie wykrycie glikoli w destylacji za pomocą kwasu nadjodowego. Kwas nadjodowy, utleniając glikole o sąsiadujących grupach wodorotlenowych, ulega sam redukcji, przy czym tworzy się osad Ag_2O z produktu redukcji i dodanego $AgNO_3$.

233W 543.842:545.729:546.26.04

ICHO

Van Slyke D. D. (Brookhaven National Laboratory, Upton, N.Y.): **Mineralizacja węgla na mokro i jej zastosowanie**. „Wet carbon combustion and some of its applications”. Anal. Chem., t. 26, nr 11, list. 54, s. 1706; A4, 6 str., str., 1 fot., 7 rys., 5 tabl., 27 poz. bibl.

Podano ogólny przegląd metod mineralizacji na mokro. Opisano szczegółowo różne metody mineralizacji z zastosowaniem bezwodnego odczynnika zawierającego dymiący kwas siarkowy, kwas fosforowy (c. wł. 1, 72) chloran potasu, jodan potasu i dwuchromian potasu. Mineralizacja takim odczynnikiem daje całkowite utlenienie węgla ze związków organicznych do CO_2 . Metoda bez żadnych modyfikacji nadaje się do oznaczania węgla w próbkach zawierających siarkę, azot, chlorowce, potasowce, wapniowce, arsen, antymon, bizmut, rtęć czy inne metale. Do oznaczeń wystarczy 0,2 g próbki (w modyfikacji półmikro 4 — 15 mg). Czas mineralizacji — kilka minut. Wydzielany CO_2 można oznaczać manometrycznie, wagowo lub miareczkowo. Wyniki oznaczeń b. dobre.

234W 543.34:545.81:546.267.04:628.3

ICHO

Udzack F. J., Moore W. A., Ruchhoft C. C. (Robert A. Taft Sanitary Engineering Center Cincinnati, Ohio): **Oznaczanie cyjanów w próbkach wody i ścieków**. „Determination of cyanides in water and waste samples”. Anal. Chem., t. 26, nr 11, list. 54, s. 1784, A4, 8 str., 8 wyk., 6 tabl., 10 poz. bibl. Zbadano warunki oznaczania niewielkich zawartości cyjanów w próbkach wody i ścieków. Stwierdzono, że prawie w każdym przypadku konieczne jest oddzielenie cyjanów przez destylację z kwaśnego środowiska. Cyjaniki, wchodzące w skład związków kompleksowych, wymagają rozłożenia przez ogrzewanie pod chłodnicą zwrotną z chlorkiem magnezowym i chlorkiem rtęciowym. Do oznaczania zawartości cyjanów za najlepsze uznano 2 metody: 1) metoda kolorymetryczna pirydynowo-pirazolonowa dla zawartości cyjanów poniżej 1 część na milion i 2) miareczkowanie azotanem srebrnym wobec p-dwumetylo-aminobenzalorodaniny jako wskaźnika, dla zawartości cyjanów pow. 1 części na milion.

235W 545.2:669.45:546.41.04

ICHO

Elving P. J. (University of Michigan, Ann Arbor, Mich.): **Obecny stan analizy miareczkowej**. „Current status of analysis by titration”. Anal. Chem., t. 26, nr 11, list. 54, s. 1676, A4, 3,6 str., 36 poz. bibl.

Omówiono istotę oznaczeń miareczkowych i obecne kierunki rozwoju. Poza miareczkowaniem w fazie ciekłej podano przykłady miareczkowań w fazie gazowej. Podano szczegółowy opis oznaczania od 0,005 do 2% Ca w stopach wapni — ołów przez miareczkowanie granulkami stopu ołów — antymon. Koniec miareczkowania rozpoznaje się przez zmianę wyglądu powierzchni stopu. Dokładność metody b. dobra. Podkreślono, że mimo ogromnego rozwoju metod aparaturowych metody miareczkowe nie tracą swego znaczenia, a raczej przeciwnie, stają się coraz bardziej rozpowszechnione.

236W 545.81:546.264.221.1:665.581.2.

ICHO

Pursglove L. A., Wainwright H. W. (Synthesis Gas Branch, Bureau of Mines, Morgantown, W. Va.): **Kolorymetryczne oznaczanie siarczku karbonylu w gazie do syntezy**. „Colorimetric determination of carbonyl sulfide in synthesis gas”. Anal. Chem., t. 26, nr 11, list. 54, s. 1835, A4, 4,3 str., 2 rys., 1 tabl., 19 poz. bibl.

Metoda polega na absorpcji i hydrolizie siarczku w 0,1 n roztworze wodorotlenku potasowego po uprzednim usunięciu dwutlenku węgla za pomocą 40% roztworu KOH, w którym siarek karbonylu nie ulega absorpcji. Powstały w wyniku hydrolizy siarkowodor oznacza się kolorymetrycznie, metodą z błękitem metylenowym. Możliwość oznaczania 15 — 200 mg COS/m^3 . Dwusiarek węgla, merkaptan etylowy, tiofen nie przeszkadzają.

237W 545.82:577.16D

ICHO

Ewing D. T., Schlabach T. D., Powell M. I. i inni. (Michigan State College, East Lansing, Mich.): **Spektrofotometryczne oznaczanie witaminy D w obecności witaminy A**. „Spectrophotometric determination of vitamins D in presence of vitamin A”. Anal. Chem., t. 26, nr 9, wrzes. 54, s. 1406, 4 str., 1 wyk., 3 tabl., 12 poz. bibl.

Metodę opracowano dla preparatów, w których stosunek witaminy A do D nie przekracza 10:1. Witaminę D oddziela się od innych składników drogą chromatografii kolumnowej. Stosuje się dwie kolumny. Pierwsza kolumna wypełniona jest aktywną ziemią „Superfiltrol”, w drugiej kolumnie stosuje się tlenek glinowy. Zawartość oddzielonej witaminy oznacza się, mierząc absorpcję roztworu przy 265 mμ. Różnica oznaczeń metodą spektrofotometryczną i biologiczną nie przekracza 20%.

238W 546.32.04:539.16.08:681.2

ICHO

Dresia H. (Chemisch-technisches Institut der Technischen Hochschule, Aachen): **Badania nad oznaczaniem potasu w roztworach za pomocą licznika Geiger-Müllera**. „Untersuchungen zur Kaliumbestimmung in Lösungen mit dem Geiger-Müller-Zählrohr”. Z. anal. Chemie, t. 144, nr 2, 55, s. 81, A5, 9 str., 8 rys., 1 tabl., 6 poz. bibl.

Teoretycznie i doświadczalnie zbadano radiologiczne oznaczanie potasu w roztworze, pod kątem widzenia zastosowania go w analizie laboratoryjnej. W wyniku okazało się, że można przeprowadzać oznaczenia szybko i dokładnie. Określono ilościowo zależność absorpcji od gęstości roztworu na podstawie krzywej wzorcowej. Uran i tor przeszkadzają w oznaczeniach, jeśli są w 100-krotnym nadmiarze. Można oznaczyć 30 mg K w ciągu 30 min. z błędem 2—3%. Przy większych ilościach K oznacza się szybciej i pewniej.

239W 543.6:545.37:546.226.04:541.123.5

ICHO

Whiteker R. A., Swift E. H. (California Institute of Technology, Pasadena, Calif.): **Objętościowe oznaczanie siarczanów i analiza piryków. Zastosowanie żywic kationowych**. „Volumetric determination of sulfate and analysis of pyrites. Application of cation exchange resins”. Anal. Chem., t. 26, nr 10, październik 54, s. 1602, A4, 3,5 str., 4 tabl., 9 poz. bibl.

Metoda przeznaczona jest dla roztworów zawierających, obok siarczanów, żelazo (III), chlorki i bromki. Roztwór próbki przepuszcza się przez kolumnę z wodorową formą kationitu Amberlit IR—120. W odcieku miareczkuje się potencjometrycznie sumę kwasów do pH = 6,5 ~ 7,5 a następnie miareczkuje się chlorowcem roztworem azotanu srebra wobec dwuchloro-fluoresceiny. Z różnicy milirównoważników, oznaczonych w obu miareczkowaniach, oblicza się zawartość siarczanów. Wyniki oznaczeń zgodne z oznaczeniami metodą wagową.

TECNOLOGIA NIEORGANICZNA

Via. Kwasy, zasady, sole, chemikalia

240G 661.659:546.82.273:546.88.273

ICHN

Miejerson G. A., Samsonow G. W.: **Próżniowo-termiczne otrzymywanie boranów trudnotopliwych metali**. „Wakuumnottiermische Verbindung von Bor mit schwermetallischen Metallen”. Z. prikl. Chim., t. 27, nr 10, październik 54, s. 1115, B5, 5,5 str., 2 rys., 1 wyk., 3 tabl., 8 poz. bibl.

Opisano próżniowo-termiczną metodę otrzymywania boranów z tlenków odpowiednich metali, węgliku boru i sadzy. Otrzymuje się borany z niewielką domieszką węgla, około 0,2%. Jako przykład podano otrzymywanie boranów tytanu, cyrkonu, wanadu, niobu i innych.

241G 661.833.532:662.762:66.094.2.

ICHN

Gorbaniow A. I.: **Badania reakcji redukcji siarczku sodu przy pomocy gazu półwodnego**. „Issledowanija reakcij wosstanowlenija sulfata natrija poluwodniam gazom”. Z. prikl. Chim., t. 27, nr 10, październik 54, s. 1033, B5, 9 str., 1 rys., 3 wyk., 2 tabl.

Stwierdzono, że w warunkach odpowiednio regulowanej wilgotności gazu półwodnego, można prowadzić proces redukcji Na_2SO_4 w granicach temperatur 590—680°C. W warunkach

optymalnych (temp. 630° i prężność pary wodnej 0,35 atm), otrzymano maksymalny stopień redukcji — 97,2% i wydajność Na_2CO_3 92,2%. Najkorzystniejszy skład gazu przed nawilgoceniem: 16 — 19% CO , tyleż H_2 oraz 10—13% CO_2 .

242G 661.631.(42) IChN
Rozwój fabrykacji fosforu. „Développement de la fabrication du phosphore”. Industr. chim., t. 41, nr 444, lip. 54, s. 215, A4, 0,25 str.

Firma Albright i Wilson w Portishead w Anglii uruchomiła fabrykę fosforu o produkcji 20.000 t/rok, przeznaczonego do przerobu na dwupolifosforan sodowy (dla przemysłu detergentów) i kwas fosforowy. Surowiec do produkcji sprowadza się z Afryki Płn. Fabryka posiada 7 pieców o mocy 7.500 kW każdy. Fosfor w stanie płynnym odprowadza się do ogrzewanych podziemnych zbiorników, skąd pompuje się go do specjalnych cystern. Fabryka zatrudnia 180 osób.

243G 661.833.532:662.761:66.094.2 IChN
Gorbaniew A. I.: **Badanie reakcji redukcji siarczanu sodu gazem generatorowym.** „Issledowanie reakcji wostanowlenja sulfata natrija wozdusznym gienieratormym gazom”. Ž. prikl. Chim., t. 27, nr 9, wrzes. 54, s. 921, B5, 8,5 str., 1 rys., 5 wykr., 2 tabl.

W obecności promotora zawierającego 0,15% Sb w postaci Sb_2O_4 proces przemiany Na_2SO_4 w Na_2CO_3 jest najintensywniejszy w temp. 670° i P H_2O 0,4 atm. Redukcja siarczanu sodu za pomocą gazu generatorowego zachodzi lepiej, niż za pomocą czystego tlenku węgla. Zwiększenie stężenia CO w gazie generatorowym do 14,6% zwiększa stopień redukcji do 93,8% i wydajność Na_2CO_3 do 88,5%.

Stężenie katalizatora Fe w naturalnym siarce w wysokości 0,2% pozwala osiągnąć w krótkim czasie wysoki stopień przemiany.

244W 661.419 IChO
Absorpcja chlorowodoru. Proces w warunkach adiabatyicznych. „Hydrogen-chloride absorption. Operation under adiabatic conditions.” Chem. Trade J., (London), tyg., t. 135, nr 3523, grud. 54, s. 1537, A5, 1,5 str.

Opisano otrzymywanie kwasu solnego 28% (0% wag.) za pomocą adiabatyicznej absorpcji chlorowodoru (z gazów, otrzymanych przy chlorowaniu związków aromatycznych) w rozcieńczonym kwasie solnym, w temp. bliskiej jego punktu wrzenia. Absorpcja następuje w kolumnie ze szkła kwarcowego, osłoniętej i częściowo wypełnionej pierścieniami Raschiga; zbiornik kwasu i przewody transportujące zimny kwas zbudowane są ze stali zlewnej, wyłożonej kauczukiem. Regulacja stężenia kwasu przeprowadzana jest automatycznie (na podstawie punktu wrzenia).

Metoda ta ma znaczenie specjalnie przy absorpcji HCl z gazów, zanieczyszczonych substancjami ograniczonymi, lotnymi z parą wodną, lub innymi mniej rozpuszczalnymi gazami. Teoretycznie można tą metodą otrzymać kwas solny 35—36%-owy, praktycznie — 34%-owy.

Stwierdzono, że ze względu na jej prostotę, metoda powinna być też stosowana przy produkcji kwasu solnego z czystego chlorowodoru.

245W 661.258:662.764. IChO
Produkcja kwasu siarkowego z gazu koksowniczego. Proces Collinaa w Corby. „Acid production from coke oven gas. The Collins process at Corby.” Chem. Trade J. (London) tyg., t. 135, nr 3517, paźdź. 54, s. 1125, 1,5 str.

Opisano produkcję kwasu siarkowego z siarki zawartej w gazie koksowniczym, za pomocą amoniakalnej metody Collinsa. Polega ona na absorpcji H_2S w wodzie amoniakalnej, desorpcji parą wodną i katalicznym utlenieniu do SO_3 . Podano niektóre parametry procesu. Osiągnięto 80—90% odsiarczenia gazu koksowniczego.

Stopień odsiarczenia zależy przede wszystkim od ścisłej kontroli etapu odkwaszania (desorpcja H_2S).

Vib. Nawozy sztuczne

246G 631.85:631.89:661.632. IChN
Refleksje o ewolucji nawozów mieszanych. „Reflexions sur l'évolution des engrais complexes”. Industr. chim., t. 41, nr 445, sierp. 54, s. 225, A4, 0,5 str., 2 poz. bibl.

Podano korzyści ekonomiczne procesu nitrokarbonizacji w produkcji nawozów fosforowych, wynikające z zupełnego zastąpienia kw. siarkowego przez CO_2 . Zużycie energii elektr. i paliwa jest to samo, co w procesie sulfonitrowania. Próby

agrotechniczne wykazują zupełną przyswajalność uzyskanych nawozów, niezakwaszających gleby (obecność CaCO_3). Proces nitrokarbonizacji został zastosowany w Niemczech przez Gewerkschaft Victor (produkcja około 150.000 t/rok).

247W 661.54 IChO
Cyjanamid metodą ciągłą. „Continuous cyanamide”. Chem. Age, t. 72, nr 1851, stycz. 55, s. 13; A5, 0,5 str.

Nowa metoda otrzymywania cyjanamidu metodą ciągłą, opracowana w Niemczech, opiera się na reakcji karbidu (sproszkowanego i zawieszonego w węglowodorze gazowym) z azotem.

Zawiesina ciała stałe — gaz styka się z azotem w komorze reakcyjnej, wyłożonej cegłą ogniotrwałą. Odpowiednią temperaturę utrzymuje się w komorze dzięki doprowadzaniu do niej tlenu i nadmiaru węglowodorów.

TECHNOLOGIA ORGANICZNA

VIIa. Paliwa naturalne i syntetyczne. Smary.

248W 662.764:541.127.1 IChO
Batchelder H. R., Busche R. M. (U.S. Bureau of Mines, Louisiana, Mo.): **Kinetyka gazyfikacji węgla. Projektowanie gazogeneratorów pracujących pod ciśnieniem atmosferycznym.** „Kinetics of coal gasification. Desing of atmospheric pressure gasifiers”. Industr. Engng. Chem., t. 46, nr 12, grud. 54, s. 2501, A4, 8 str., 7 wykr., 2 tabl., 1 poz. bibl.

Przeprowadzone i opublikowane uprzednio badania doprowadziły do opracowania metody obliczania kinetyki zmian, zachodzących podczas gazyfikacji węgla tlenem i parą. Metoda ta, stosowana regularnie do pewnej liczby przypadków, dała rezultaty, które zebrano w postaci wykresów, ujmujących współzależność odpowiednich zmiennych. Wykazano wpływ czasu przebywania i stosunku tlen-węgiel na konwersję węgla, wydajność gazu do syntezy, temperaturę płomienia oraz na temperaturę i entalpię otrzymanego gazu. Wykresy pozwalają na szybkie obliczenie kosztów produkcji gazu do syntezy, co ułatwia ustalenie optymalnych warunków prowadzenia operacji. Podano przykłady stosowania wykresów.

249W 621.892.2:547.313.2:541.64 IChO
Geiseler G. (Leuna): **Oleje smarne na podstawie etylenowej.** „Schmieröle auf Äthylenbasis”. Chem. Techn., t. 6, nr 12, grud. 54, s. 658, A4, 4,5 str., 7 wykr., 2 tabl.

Etylen polimeryzuje w obecności chlorku glinu na wysokocząsteczkowe węglowodory. Polimeryzacja w temp. nieco powyżej 100°C i ciśnieniu powyżej 10 atm. prowadzi do produktów o wybitnych właściwościach smarnych. Przeprowadzono badania, mające na celu wyjaśnienie struktury otrzymywanych polimerów. Oparto się na metodzie spektroskopii molekularnej, stosując nowe adsorpcyjne i ekstrakcyjne metody rozdziału. Rezultaty badań wykazują, że w całym zakresie ciężarów cząsteczkowych pomiary zbudowane są jednakowo. Ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego ilość węgli związanych „naftanowo” maleje na korzyść węgli związanych parafinowo. Na ok. 500 jednostek ciężaru cząsteczkowego odpada jeden pierścień. Łańcuchy parafinowe są w cząsteczkach polimerów słabo rozgałęzione. Na strukturę polimerów rzuciły również światło przeprowadzone badania lepkości poszczególnych frakcji i jej zależności od temperatury.

250W 66.062:661.715.7:547.239.23:541.123.3 IChO
Skinner D. A. (Union Oil Co., Brea, Calif.): **Selektywne rozpuszczalniki dla węglowodorów aromatycznych.** „Selective solvents for aromatic hydrocarbons”. Industr. Engng. Chem., t. 47, nr 2, luty 55, s. 222, A4, 8 str., 9 wykr., 15 tabl., 8 poz. bibl. Zbadano własności β,β' -tiodwupropionitrylu i β,β' -hydroksydwupropionitrylu jako selektywnych rozpuszczalników dla węglowodorów aromatycznych w zakresie C_6 — C_{10} . Zbadano również równowagi w układach trójskładnikowych w temp. 25°C i dwuskładnikowych z mokrzymi i suchymi rozpuszczalnikami w wyższych temperaturach. Opisano laboratoryjną ekstrakcję mieszanek sztucznych i naturalnych frakcji ropy naftowej. W porównaniu z glikolem dwuetylenowym, dwunitryle mają większą zdolność rozpuszczania. Zbadano jeszcze inne własności dwupropionitryli, m.in. korozyjność.

VII. C. Masy Plastyczne, Guma

251W 679.5:023.8:p.678.5/8: p.678.027.72 ITSz

Laehr W.: **O opłacalności szybkich sposobów prasowania.** „Über die Wirtschaftlichkeit des Schnellpressverfahrens”. Plaste u. Kautschuk, t. 1, nr 1, stycz. 54, s. 14; A4, 3,5 str.,

1 wykr., 2 tabl. — Omówiono szczegółowo organizację pracy i koszty prasowania przyspieszonego, w porównaniu do normalnego, oraz prasowania z podgrzewaniem. Przy prasowaniu przyspieszonym robotnik obsługuje jedną prasę osiągając na niej wyższą normę niż na 3 prasach przy normalnym sposobie: 266 szt. zamiast 123 szt. Zasadniczymi cechami prasowania przyspieszonego jest silne podgrzewanie masy prasowanej, formowanie cienkich tabletek i obsługa tylko jednej prasy przez robotnika. Wyliczono oszczędności przy 60% zwiększenia produkcji przez zastosowanie prasowania przyspieszonego zamiast instalowania nowych pras.

252W 687.173.053.668:679.574.125.1: ITSz
p.678.743.22—4:620.191.33

Clarke A. D. (Commercial Plastics, Ltd): **Pęknięcia przy obrębionych szwach w płaszczach deszczowych z polichlorku winylu.** „Hem cracking in vinyl rainwear”. Brit. Plastics, t. 27, nr 11, list. 54, s. 444; A4, 1 str. — Omówiono próby ustalenia przyczyn powstawania małych prostopadłych pęknięć przy szwach w płaszczach deszczowych z polichlorku winylu. Najbardziej prawdopodobną przyczyną jest szybkie i długotrwałe zginanie folii, analogiczne do zachodzącego we wstęgach, podanych działaniu wiatru. Zginanie to powoduje pękanie na skutek znacznego wzrostu naprężeń przy szwach i występuje we wszystkich zbadanych materiałach. Zaproponowano usztywnianie szwów przez przyspawanie do szwu nitki nylonowej, co powoduje rozkład naprężeń na większej powierzchni.

253W 679.574.132—496:p.678.746.22—496 ITSz

Stastny F.: **Styropor — nowe tworzywo piankowe.** Cz. I. „Styropor — ein neuartiger, poroser Kunststoff. I. Teil”. Kunststoffe, t. 44, nr 4, kw. 54, s. 173; A4, 8 str., 21 fot., 3 poz. bibl. — Po omówieniu dotychczasowych metod otrzymywania pianek polistyrenowych, opisano nowe tworzywo — „Styropor” produkcji BASF. Tworzywo to dostarczane jest w formie półfabrykatu, w postaci walców o wymiarach $\varnothing 100 \times 260$, bądź jako granulatu. Przez ogrzanie do temperatury 90—97°C tworzywo spienia się do ciężaru właściwego ok. 0,1 g/cm³, przy czym istnieją możliwości wykonywania gotowych przedmiotów przez spienianie od razu w odpowiednich formach. Ogrzewanie przeprowadza się przez zanurzenie do wody lub przez przedmuchiwanie ziarnistego tworzywa w formie za pomocą pary wodnej o ciśnieniu ok. 1—2 atm.

254W 679.5—48:p.678.5/8—48:p.678.029.73 ITSz

Obróbka cieplna wyprasek wtryskiwanych. „Tempern von Spritzguss-Formteilen”. Kunststoffe, t. 44, nr 3, marz. 54, s. 120; A4, 2,5 str., 1 wykr., 5 poz. bibl. — Omówiono przyczyny powstawania naprężeń wewnętrznych w przedmiotach z tworzyw sztucznych, wykonywanych metodą wtryskową. Naprężenia te, powodujące pękanie przedmiotu bądź w czasie użytkowania, bądź nawet w okresie składowania, można w znacznym stopniu usuwać za pomocą dodatkowej obróbki termicznej; polega ona na ogrzaniu wypraski do temperatury nieco niższej od temperatury deformacji, przetrzymaniu jej w tej temp. w okresie 1—24 godz. i łagodnym studzeniu. Ponadto omówiono metody wykrywania i badania naprężeń wewnętrznych.

VII. D. Półprodukty i Barwniki

255W 665.59:547.538.141:547.562:547.284.3: IChO
:547.535.1

Sherwood P. W.: **Etylo- i izopropylobenzen — podstawy przemysłu chemicznego przeróbki ropy.** „Ethyl and isopropyl benzene, keystones of the petrochemical industry”. Industr. Chemist, t. 30, nr 349, luty 4, s. 71; A4, 4 str., 4 fot., 1 rys. — Druga część artykułu. 1) Bezpośrednia metoda otrzymywania styrenu przez katalityczne odwodornianie etylobenzenu. Katalizatory. Parametry procesu, stosowane przez Dow Chemical Company. Oczyszczanie produktu. Inhibitory polimeryzacji styrenu. 2) Pośrednia metoda otrzymywania styrenu: utlenianie katalityczne etylobenzenu-uwodornienie acetofenonu-dehydratacja metylo-fenilo-karbinolu. Katalizatory. Parametry procesu. Skład produktów. Oczyszczanie. 3) Otrzymywanie fenolu i acetonu z izopropylobenzenu: utlenianie izopropylobenzenu-rozkład $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot OH$ za pomocą 10% H_2SO_4 . Parametry procesu. Wpływ zanieczyszczeń. Skład produktów.

VIII. INŻYNERIA CHEMICZNA

256W 679.5.05:p.678.5/8:p.678.057.74—2: ITSz
:621.979.434—225

Gastrow H.: **Konstrukcja narzędzi dla wtryskarek. Wielokrotność i kształt kanałów dolotowych.** „Konstruktion von Werkzeugen für Spritzgussmaschinen. Angüsse und Fachzahl”. Kunststoffe, t. 44, nr 3, marz. 54, s. 117; A4, 3 str., 6 rys., 3 tabl., 4 poz. bibl. — Podano przesłanki do ustalenia kształtu i metody obliczania wielkości powierzchni przekrojów kanałów dolotowych, dysz wtryskowych. narzędzi do wtryskowego prasowania różnych tworzyw sztucznych. Ponadto wyprowadzono wzory do ustalania optymalnej wielokrotności form w zależności od wagi wypraski, grubości jej ścianek i wydajności maszyny.

IX. APARATURA

IX. B. Aparatura pomiarowa

257W 679.5—416:p.678.5/8—416: ITSz
:620.179.4

Voigt W.: **Przyrząd do badania wytrzymałości spoiny klejonych folii z tworzyw sztucznych.** „Vorrichtung zur Messung der Klebefestigkeit von Kunststoff-Folien”. Kunststoffe, t. 44, nr 5, maj 55, s. 199; A4, 0,5 str., 2 rys., 1 fot. — Podano opis przyrządu do badania wytrzymałości na rozrywanie spoiny folii z tworzyw sztucznych (miękkich). Przyrząd oparty na zasadzie pneumatycznej, pozwala uniknąć zakłóceń pomiarów, występujących przy używaniu dynamometrów ciężarowych. Zakłócenia te spowodowane są bezwładnością wahadła dynamometru i występują w przypadku niejednorodności powierzchni spajanych (pęcherze, niejednorodny docisk przy klejeniu itp.). Przyrząd zezwala na dokonywanie pomiarów z dokładnością do 1 G.

258G 620.179.152 IChN

Götte H.: **O zastosowaniu radioizotopów.** „Über die Anwendung von Radioisotopen”. Chem. Ind., t. 6, nr 9, wrześ. 54, s. 501; A4, 4 str. — Omówiono możliwości zastosowania izotopów w technice pomiarowej, do śledzenia procesów technologicznych, kontroli jakości oraz w chemii analitycznej. Wskazano na możliwości rozwojowe tych metod. Przytoczono w formie opisowej przykłady dotychczasowych zastosowań, np. do mierzenia grubości blach w toku produkcji, określania grubości pokrywy śnieżnej w górach, kontroli jakości odlewów, kontroli przebiegu procesów technologicznych, badania własności mieszanin i mechanizmu reakcji chemicznych oraz zastosowania w chemii analitycznej.

IX. C. Aparatura fabryczna

259W 679.5.023.5:p.678.5/8—416: ITSz
:p.678.027.2:p.678.057.2—229.61

Stoeckert K.: **Ciągłe podawanie materiału do kalandrów.** „Kontinuierliches Speisen von Folienkalandern”. Kunststoffe, t. 44, nr 6, czerw. 54, s. 231; A4, 5,5 str., 4 rys., 7 fot., 8 poz. bibl. — Omówiono metody i zadania ciągłego podawania materiału do kalandrów do folii z tworzyw sztucznych. Wobec tego, że kalander ma za zadanie jedynie produkcję folii, powinien otrzymywać materiał ogrzany i jednorodny w sposób możliwie równomierny. Służą do tego bębny walce z dobowanymi urządzeniami do produkcji i transportu ciągłego, bądź podobne zespoły mieszadeł. Jako nowsze rozwiązania podano metodę żelatynizacji w piecu tunelowym na taśmie bez końca oraz zastosowanie do ww. celu wytłaczarek, wytłaczarko-ugniatarek i pomp trybowych.

260W 679.5.05:p.678.5/8: ITSz
:p.678.057.74—2:621.979.434

Gastrow H.: **Konstrukcja narzędzi dla wtryskarek.** „Konstruktion von Werkzeugen für Spritzgussmaschinen”. Kunststoffe, t. 44, nr 6, czerw. 54, s. 274; A4, 1 str., 2 rys., 1 poz. bibl. — Podano konstrukcję formy wtryskowej do produkcji abażurów z termoplastycznych tworzyw sztucznych. Forma charakteryzuje się wyrzucaniem wypraski za pomocą płyty zdzierającej, spełniającej dodatkowo funkcję elementu ustalającego obie części formujące narzędzia względem siebie.

Niniejszy Przegląd Dokumentacyjny zawiera jedynie część analiz dokumentacyjnych publikacji z zakresu chemii. Pełna dokumentacja ukazuje się w postaci kart dokumentacyjnych wydawanych przez Centralny Instytut Dokumentacji Naukowo-Technicznej (Warszawa — Al. Niepodległości 188). CIDNT przyjmuje prenumeratę kart dokumentacyjnych, która może obejmować zarówno całą dokumentację naukowo-techniczną, jak i oddzielne jej działy lub poszczególne zagadnienia i tematy techniczne. CIDNT wykonuje (za zwrotem kosztów) fotokopie i mikrofilmy publikacji objętych zarówno przeglądem dokumentacyjnym jak i kartami dokumentacyjnymi.

Publikacje oznaczone przy kolejnym numerze przez „W” znajdują się w bibliotece Instytutów MPChem. Dział Dokumentacji — Warszawa, ul. Łączności 8, oznaczone przez „G” — w bibliotece Instytutu Chemii Nieorganicznej w Gliwicach, ul. Sowińskiego 11.



Zarząd Główny Polskiego Towarzystwa Chemicznego podaje następujące komunikaty:

KOMUNIKAT I

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”.

KOMUNIKAT II

Technicy-chemicy mogą należeć do Polskiego Towarzystwa Chemicznego na prawach studentów, tj. płacąc w roku bieżącym 12 zł składki rocznej, jednocześnie będą oni otrzymywać bezpłatnie „Wiadomości Chemiczne”.

SKŁAD ZARZĄDU POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO NA ROK 1955

Prezes prof. dr Wiktor Kemula
Wiceprezesa prof. dr Stanisław Bretsznajder
 prof. dr Jan Moszew
I Sekretarz mgr Stefania Drabarek
II mgr Ewa Mars
Skarbnik mgr Jan Wojtowicz
Opiekun Biblioteki dr Wacława Palczewska
Kierownik
Sekcji Odcz. prof. dr Stanisław Malinowski

Członkowie zarządu:

dyr. mgr inż. Tadeusz Borucki
doc. mgr Witold Gumułka
prof. dr Józef Hurwic
prof. dr Stefan Minc
prof. dr Michał Śmiałowski

Członkowie zamiejscowi:

prof. dr Zygmunt Ledóchowski (Gdańsk)
prof. dr Jan Michalski (Łódź)
prof. dr Edwin Płażek (Wrocław)

Redaktor „Chemii Współczesnej”: prof. dr Tadeusz Miłobędzki

Dawni prezesi:

prof. dr Bogusław Bobrański	prof. dr Wojciech Świętosławski
prof. dr Wiktor Lampe	prof. dr Włodzimierz Trzebiatowski
prof. Jerzy Suszko	prof. dr Tadeusz Urbański

Prezesi Oddziałów:

Białostocki — prof. dr Tadeusz Czystohorski	Oświęcimski — dr Stanisław Hempel
Gdański — prof. dr Tadeusz Pompowski	Pomorski — prof. dr Witold Zacharewicz
Gliwicki — prof. dr Adolf Joszt	Szczeciński — prof. dr Kazimierz Kapitańczyk
Krakowski — prof. dr Wiktor Jakób	Poznański — prof. dr Wiktor Gorzelany
Lubelski — prof. dr Andrzej Waksmundzki	Wrocławski — prof. dr Błażej Roga
Łódzki — prof. dr Stanisław Zagrodzki	

PRZEGŁĄD NIECHEMICZNEJ PRASY TECHNICZNEJ

Zakład Produktów Tłuszczowych

W nr 9/55 „Życia Gospodarczego” K. Antoniewicz podaje reportaż z wizyty w Zakładzie Produktów Tłuszczowych w Kędzierzynie.

Walka z korozją betonu w celulozowniach

W nr 3/55 czasopisma „Przegląd Papierniczy” W. Flirski w artykule pod powyższym tytułem analizuje korozyjne działanie różnych roztworów na beton i podaje środki zaradcze.

Nawóz potasowy jako produkt uboczny przy wyrobie cementu

W nr 3/55 czasopisma „Cement—Wapno—Gips” w pracy T. Lityńskiego i współpracowników pt. „Wstępne doświadczenia nad wartością pyłu cementowego z elektrofiltrów jako nawozu potasowego” podano wyniki doświadczeń nad zastosowaniem pyłu cementowego z elektrofiltrów jako źródła potasu dla rajgrasu i słonecznika. W tym samym zeszycie K. Oleksynowa w pracy pt. „Charakterystyka chemiczna cementowych pyłów odlotowych i ich wartość dla rolnictwa” podaje analizę i charakterystykę tych pyłów jako uzupełnienie do pracy poprzedniej. Trzecią pracą z tej dziedziny umieszczoną w nr 4/55 tegoż czasopisma jest artykuł R. Andrzejewskiego i współpracowników pt. „Pył cementowy jako surowiec dla przemysłu chemicznego” omawiający klasyfikację pyłów i technologię otrzymywania z nich potasu.

Oznaczanie CaO

W zeszycie 4/55 czasopisma „Cement—Wapno—Gips” Stanisława Błach podaje „Szybkościową metodę oznaczania tlenku wapnia”.

Oznaczanie azotynów w wodzie i ściekach

„Biuletyn Instytutu Gospodarki Komunalnej” dodatek do nr 4/55 miesięcznika „Gaz, Woda i Technika Sanitarna” przynosi artykuł pod powyższym tytułem W. Wojciechowskiej.

Ciągła regeneracja oleju płuczkowego parą

W artykule pod powyższym tytułem (nr 4/55 „Hutnik”) B. Kalinowski i współpracownicy omawiają przyczyny starze-

nia się oleju płuczkowego i jego regenerację systemem periodycznej i ciągłej regeneracji oleju płuczkowego.

W sprawie programu chemii technicznej

W czasopiśmie „Szkoła Zawodowa” (nr 7/55) I. Laskowska zabiera głos w dyskusji nad programem chemii technicznej organicznej dla kl. II technikum chemicznych.

Niektóre syntezy preparatów farmaceutycznych

Czasopismo „Acta Poloniae Pharmaceutica” (zeszyt 1/55) przynosi trzy sprawozdania z prac nad syntezą preparatów leczniczych, a mianowicie: St. Biniecki i inni piszą o „Otrzymywaniu chlorowodoru 2-benzylo-imidazoliny”, Z. Talik i E. Płazek „O otrzymywaniu chlorków kwasów 2- i 4-pirydynosulfonowych i niektórych 2- i 4-pirydynosulfonamidów”, a A. Kotelko opisuje „Syntezę połączenia tlenku 3-amino-4-hydroksyfenyloarsenawego z formaldehydosulfoksylanem sodowym”.

Oznaczanie ołowiu

„Biuletyn Instytutu Celulozowo-Papierniczego” dodatek do nr 5/55 czasopisma „Przegląd Papierniczy” Z. Chomin podaje instrukcję analityczną w sprawie oznaczania zawartości ołowiu w wytworach papierniczych.

Kazeinowe farby kryjące

W czasopiśmie „Przegląd Skórzany” (nr 4/55) St. Nawrot w artykule pt. „Trwałość powłoki kazeinowych farb kryjących” podaje własności powłok kazeinowych farb kryjących i możliwości ich polepszenia.

Gaz ziemny

Nr 5/55 czasopisma „Gaz, Woda i Technika Sanitarna” przynosi artykuł Z. Obuchowicza pt. „Polskie złoża gazu ziemnego”.

Kolokwium Chromatograficzne

W nr 5/55 „Przemysłu Spożywczego” Z. Zagrodzki daje sprawozdanie z kolokwium poświęconego chromatografii, które odbyło się w Krakowie w maju r. ub.

Państwowe Wydawnictwa Techniczne w porozumieniu z Komitetem Redakcyjnym pracy zbiorowej pt. „Preparatyka Organiczna” przystępują do wznowienia tego wydawnictwa.

W związku z tym Państwowe Wydawnictwa Techniczne zwracają się z prośbą o nadsyłanie wszelkich uwag i dezyderatów dotyczących się całości kształtu tej pracy, zamieszczonych wstępów, przepisów, rysunków, wzorów itd.

Szczególnie prosimy o nadsyłanie uwag dotyczących:

1. zgodności podanych w przepisach substancji wyjściowych (w gramach i molach), stałych fizycznych (np. tw., tt.), wydajności reakcji itd.

2. powtarzalności zamieszczonych przepisów
3. przydatności przepisów pod względem dydaktycznym.

Jednocześnie komunikujemy, że nie zamierzamy zasadniczo rozszerzać pracy nowymi przepisami, a jedynie ewentualnie uzupełnić ją w kilku nielicznych przypadkach przykładami typowych syntez, np. przepisami reakcji Sandmayera.

Uwagi prosimy nadsyłać do dnia 31.XII.55 r. wyłącznie pod adresem: Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Redakcja Chemii 3, Warszawa 10, Mazowiecka 4. Skrytka pocztowa nr 71.