

50

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK XI (34)

NR 11

LISTOPAD 1955

Treść

	Str.		Str.
S. Milczanowski — W sprawie pełnego wykorzystania zdolności produkcyjnych	597	W. Stachura — p-Nitrofenetol. Metody syntezy z nitrochlorobenzenu	630
W. Jackiewicz — Historia Chorzowskich Zakładów Azotowych	600	E. Borowski i J. Konopa — Synteza ureidu kwasu fenyllooctowego	635
W. Hennel — Zagadnienia typizacji przy projektowaniu laboratoriów, Cz. I	605	H. Jodko i M. Wiekiera — Badanie kwasoodporności tworzyw ceramicznych w kwasie azotowym i porównanie wyników z metodami konwencjonalnymi	637
W. Dahlig — Z pobytu na praktyce w NRD	608	E. Bakács — Oznaczanie jonów fosforanowych za pomocą mianowanego roztworu siarczanu magnezowego	641
K. Akerman, P. Hoffman i H. Leszczyńska — Rafinacja koncentratów siarkowych ze złóż polskich przez filtrację	610	S. Byrdy — Metoda biologicznego badania na toksyczność preparatów owadobójczych o działaniu wewnętrznym na patyczaku	643
W. Trzebiatowski i P. Rozdział — Badania nad zawartością mikroelementów w krajowych fosforach	613	S. Byrdy, K. Górecki i A. Kołodziejczyk — Ilościowe oznaczanie izomeru gamma sześciochlorocykloheksanu metodą biologiczną	645
Z. Błaszowska i J. Kucharski — Badania nad skutecznością metod elektromagnetycznych do celów przygotowania wody zasilającej kotły parowe	617	A. Grossman — Wpływ zawartości wilgoci i sposobu suszenia próbek na oznaczanie zdolności spiekania węgla	648
T. Gruberski — Olej płuczkowy jako źródło surowców dla przemysłu chemicznego	623	J. Bubnicka — Wyznaczanie ciężarów cząsteczkowych produktów benzolowych	650
M. Taniewski i D. Szombierska — Wodochłonność błon z oleju lnianego	625	KRONIKA	652
Z. Eckstein — Z zagadnień otrzymywania środków chwastobójczych, Cz. I	627		

PRZEGLĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII



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

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

СОДЕРЖАНИЕ

С. Мильчановский — По вопросу полного использования производственной мощности	597
В. Яцкевич — Десятилетие Заводов Азотной Промышленности им. П. Финдера в Хожове в Польской Демократической Республике	600
В. Хеннель — Вопрос типизации при проектировании лабораторий I	605
В. Далиг — Из практики в Немецкой Демократической Республике	608
К. Акерман, П. Гофман и Г. Лещинская — Рафинация серных концентратов из польских залежей путем фильтрации	610
В. Тшебятовский и П. Раздял — Исследования содержания микроэлементов в местных фосфоритах	613
С. Блашковская и И. Кухарский — Исследования эффективности электромагнитных методов по приговлению воды для паровых котлов	617
Т. Груберский — Промывное масло как источник сырья для химпромышленности	623
М. Таневский и Д. Шомберская — Водопоглощаемость пленок из льняного масла	625
С. Экштайн — По вопросу получения 2,4-дихлорфеноксиуксусной (2,4-Д) и 2-метил-4хлорфеноксиуксусной (метоксона) кислот	627
В. Стахура — Методы синтеза п-нитрофенетола из п-нитрохлорбензола	630
Э. Боровский и Г. Конопа — Синтез уреида фенилуксусной кислоты	635
Г. Иодко и М. Векера — Исследования кислотоустойчивости керамических материалов в азотной кислоте и сравнение полученных результатов с конвенциональными методами	637
Е. Бакач — Определение фосфатных ионов при помощи титрованного раствора магниевого сульфата	641
С. Бырды — Метод биологического исследования токсичности инсектицидных препаратов внутреннего действия на <i>Dixippus morosus</i>	643
С. Бырды, К. Гурецкий и А. Колодзейчик — Количественное определение изомера γ-гексахлорциклогексана по биологическому методу	645
А. Гроссман — Влияние содержания влаги и способа высушивания проб на определение способности спекания угля	648
Я. Бубницкая — Определение молекулярного веса продуктов бензола	650
ХРОНИКА	652
БИБЛИОГРАФИЯ	

CONTENTS

Concerning Full Utilisation of Production Capacity — by S. Milczanowski	59
The History of Nitrogen Plant in Chorzów — by W. Jacekiewicz	60
Problem of Standardisation of Laboratory Design, Part I — by W. Hennel	60
From the Visit to Eastern Germany — by W. Dahlig	60
Refining by Filtration of Sulphur Concentrates from Polish Deposits — by K. Akerman, P. Hoffman, and H. Leszczyńska	61
Investigation on the Content of Microelements in Indigenous Phosphorites — by W. Trzebiatowski and P. Rozdział	61
Investigation of Effect of Electromagnetic Method of Preparation of Feed-Water for Boilers — by Z. Błaszowska and J. Kucharski	61
Wash Oil as a Source of Raw Materials for Chemical Industry — by T. Gruberski	62
Absorption of Water by Films from Linseed Oil — by M. Taniewski and D. Szombierska	62
From the Problems of Preparation of Weed-Killers, Part I — by Z. Eckstein	62
Methods of Synthesizing p-Nitrophenetole from p-Nitrobenzene — by W. Stachura	63
Synthesis of Ureide of Phenylacetic Acid — by E. Bórowski and J. Konopa	63
Investigation of Resistance of Ceramic Materials to Nitric Acid and Comparison of Results with Conventional Methods — by H. Jodko and M. Wiekiera	63
Determination of Phosphate Ions by Using Standard Solution of Magnesium Sulphate — by E. Bakás	64
Method of Biological Investigation of the Toxicity of Systemic Insecticides on the <i>Dixippus morosus</i> — by S. Byrды	64
Quantitative Determination of γ-Isomer of Hexachlorocyclohexane by Biological Method — by S. Byrды, K. Górecki, and A. Kołodziejczyk	64
The Influence of the Content of Moisture and of the Method of Drying Samples on the Determination of the Caking Ability of Coal — by A. Grossman	64
Determination of Molecular Weights of Benzol Products — by J. Bubnicka	65
CHRONICLE	65

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 Małgorzata, inż. Szatański Bolesław

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

WARUNKI PRENUMERATY

	Prenumerata normalna	Prenumerata ulgowa (1/2 ceny prenum. norm.)
Kwartalna	27,—	
Półroczna	54,—	
Roczna	108,—	
Zgłoszenia przyjmują wyłącznie urzędy pocztowe oraz listonosze więcej i miejsca. 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.		

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

Nakł. 2.900 egz. Obj. ark. druk. 4,25. Pap. druk. sat. kl. V, 60 g, 86 × 122.
Oddano do składania 21.9.55. Podpisano do druku 7.11.55. Druk ukończono 12.11.55.
Drukarnia im. Rewolucji Październikowej, Warszawa. Zam. 1233c/55. B-6-13085.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROK XI (34)

LISTOPAD 1955

Nr 11

W sprawie pełnego wykorzystania zdolności produkcyjnych

S. Milczanowski

Ministerstwo Przemysłu Chemicznego

658.56



Na progu nowych trudnych zadań, jakie niesie ze sobą rozpoczynający się w 1956 r. plan 5-letni, przemysł chemiczny musi rozwiązać ogromnej wagi zagadnienie: uporządkować sprawy zdolności produkcyjnych. Uporządkowanie tego zagadnienia, dotąd poważnie zaniedbanego, winno mieć na celu w pierwszym rzędzie zabezpieczenie pełnego wykorzystania zdolności produkcyjnych obiektów już istniejących.

Jak wiadomo zadaniem działalności politycznej i gospodarczej naszego państwa jest maksymalne zaspokojenie stale rosnących materialnych i kulturalnych potrzeb całego społeczeństwa. Wykonanie tego zadania jest możliwe przez ilościowy i jakościowy wzrost produkcyjnego aparatu przemysłu, rolnictwa i innych gałęzi gospodarki narodowej, czyli przez inwestycje oraz przez lepsze i pełniejsze aniżeli dotąd wykorzystanie zdolności produkcyjnych posiadanych środków trwałych.

Bez należytego zajęcia się sprawą maksymalnego wykorzystania zdolności produkcyjnych przemysł chemiczny nie będzie mógł wnieść swego pełnego udziału do tego podstawowego zadania, stanowiącego zasadniczy cel działalności państwa socjalistycznego.

Poto, aby należycie zrozumieć sens i wagę sprawy maksymalnego wykorzystania zdolności produkcyjnych, należy tej sprawie przyrzeć się bliżej i zaznajomić z podstawowymi pojęciami z tego zakresu. Pozwoli to na zrozumienie konieczności właściwego i prawidłowego obliczania zdolności produkcyjnych, a następnie wykorzystania rezerw, które w chwili obecnej są częstokroć nieznane i nieużywane.

Na wstępie należy scharakteryzować jak przedstawia się zagadnienie maksymalnego wykorzystania zdolności produkcyjnych w krajach kapitalistycznych i w krajach socjalistycznych.

Jeśli chodzi o kraje kapitalistyczne, to nie ma w nich możliwości maksymalnego wykorzystania zdolności produkcyjnych w sposób trwały i obejmujący całą gospodarkę kraju. Wpływają na to warunki naturalne wynikające z ustroju tych krajów. Do warunków tych należy zaliczyć przede wszystkim prywatną własność środków produkcji. Właściciele środków produkcji dążą do maksymalnego zysku, co powoduje, że gospodarka w skali całego kraju jest bezplanowa i opiera się na żywiołowości. Wywołuje to takie skutki, jak okresy silnego rozwoju, okresy zastoju, nadprodukcję i bezrobocie. Za tymi zjawiskami idzie nieefektywne wykorzystanie zdolności produkcyjnych, a nawet ich marnotrawienie. Pełnemu wykorzystaniu zdolności produkcyjnych w warunkach kapitalistycznych stoi również na przeszkodzie stosunek robotników do pracy i narzędzi produkcji. Robotnik zdaje sobie sprawę, że środki produkcji będące własnością kapitalisty są zarazem środkami wyższego robotnika i że im większa jest jego wydajność pracy, a w związku z tym wyższy stopień wykorzystania zdolności produkcyjnych, tym bardziej zagraża mu znalezienie się w szeregach bezrobotnych.

W krajach socjalistycznych sprawa wykorzystania zdolności produkcyjnych przedstawia się zupełnie inaczej. Z planowego charakteru gospodarki socjalistycznej wynika nie tylko możliwość, lecz i konieczność maksymalnego wykorzystywania zdolności produkcyjnych. Stosunek robotników do pracy i środków produkcji polega na osobistym zainteresowaniu w przyswajaniu nowej techniki i coraz lepszym wykorzystaniu zdolności produkcyjnych. Zainteresowanie to opiera się na tym, że nowa technika uwalnia robotnika od ciężkich lub szkodliwych prac, a robotnik zdaje sobie sprawę, że mimo coraz lepszego wykorzystania zdolności produkcyjnych nie grozi mu bezrobocie. Przeciwnie, pełniejsze wykorzystanie zdolności produkcyjnych umożliwia uzyskanie dodatkowej produkcji,

a tym samym lepsze i coraz pełniejsze zaspokojenie materialnych i kulturalnych potrzeb robotnika.

Czy jednak możliwości maksymalnego wykorzystania zdolności produkcyjnych w naszym kraju znajdują właściwe odbicie w praktyce? Na pytanie to musimy odpowiedzieć negatywnie. Możliwości te nie są bowiem wykorzystywane, a zrozumienie konieczności ich wykorzystania nie dotarło jeszcze do wielu odpowiedzialnych pracowników przemysłu i innych gałęzi gospodarki narodowej.

W wyniku pomimo tego, że plany produkcji są wykonywane, duża ilość przedsiębiorstw nie wykorzystuje całkowicie swoich mocy produkcyjnych, skutkiem czego w każdym niemal zakładzie istnieją ukryte, często znaczne rezerwy produkcyjne. W licznych zakładach, w tej liczbie także w przemyśle chemicznym, określa się zdolności produkcyjne równając je na wąskie przekroje, stosuje się zaniżone normy wydajności urządzeń, nie przyswaja przodującej technologii i lepszych metod organizacji pracy.

W tej sytuacji istotna wielkość posiadanej zdolności produkcyjnej pozostaje nieokreślona, a nowe zadania nakładane na poszczególne obiekty produkcyjne wywołują żądania kredytów inwestycyjnych na nowe budowy.

Partia i Rząd podkreślały niejednokrotnie, że zamierzenia inwestycyjne poszczególnych przemysłów nie zawsze brały pod uwagę możliwości zwiększenia produkcji w istniejących obiektach. W chwili obecnej Partia i Rząd stawiają bezwzględny nakaz niepodejmowania nowych inwestycji wszędzie tam, gdzie zwiększenie produkcji można uzyskać drogą lepszego wykorzystania istniejących zdolności produkcyjnych. Takie stawianie sprawy jest w pełni uzasadnione jeśli się zważy, że zjawisko niewykorzystywania zdolności produkcyjnych jest bardzo szkodliwe dla gospodarki narodowej. Szkodliwe przede wszystkim z dwóch względów: po pierwsze dlatego, że pozbawia gospodarkę narodową poważnych ilości produkcji, która może być uzyskana bez jakiegokolwiek nakładów inwestycyjnych; po drugie dlatego, że prowadzi do inwestycji na danym etapie rozbudowy przemysłu przedwczesnych, bądź w ogóle niepotrzebnych, a tym samym powoduje niewłaściwe wykorzystanie części dochodu narodowego, co w konsekwencji odbija się ujemnie na tempie realizacji podstawowego prawa socjalizmu.

Walka o maksymalne wykorzystanie zdolności produkcyjnych nie jest łatwa i wymaga stałego wysiłku i dobrej organizacji. Podstawą dla jej podjęcia musi być uporządkowanie zagadnień metodologicznych dotyczących sprawy ujmowania, obliczania i wykorzystania posiadanych zdolności produkcyjnych. Zasadami, na jakich winna się opierać organizacja prac mających na celu przygotowanie maksymalnego wykorzystania zdolności produkcyjnych, zajmijmy się w niniejszych uwagach. W drugiej ich części zostaną omówione dotychczasowe prace jakie podjął w tym kierunku resort przemysłu chemicznego, a w szczególności wydana przez resort instrukcja regulująca i precyzująca jednoznacznie sposoby i metody obliczania zdolności produkcyjnych.

Przyjrzyjmy się więc przede wszystkim jak zdefiniowana jest zdolność produkcyjna. Należy zauważyć przy tym, że trzeba odróżnić zdolność produkcyjną od podstaw służących do jej obliczania, a w szczególności od normy wydajności urządzenia. Otóż przyjmuje się, że zdolność produkcyjna wyraża się w rozmiarach produkcji danego zakładu, oddziału lub urzędnika w ciągu jednostki czasu, przy czym chodzi nie o jakiegokolwiek, lecz o maksymalnie możliwe do osiągnięcia rozmiary produkcji. Innymi słowy powiemy, że zdolność produkcyjna jest to wskaźnik techniczno-ekonomiczny wyrażający się w ilości produktów, półfabrykatów, przerabianego surowca

albo też w rozmiarach pracy produkcyjnej, maksymalnie możliwych do wykonania w ciągu danej jednostki czasu. W przemyśle chemicznym należy pod mianem zdolności produkcyjnej rozumieć ilość maksymalnie możliwej do osiągnięcia produkcji przez dany obiekt produkcyjny w ciągu roku.

Fakt, że pod zdolnością produkcyjną rozumiemy ilość produkcji uzyskanej w ciągu roku, a nie w ciągu jakiegś innej jednostki czasu (np. godziny), jest o tyle ważny, że umożliwia nam właśnie dokładne odróżnienie pojęcia zdolności produkcyjnej od pojęcia normy wydajności aparatury, które jest jedynie czynnikiem służącym do obliczania zdolności produkcyjnej.

Powyższa definicja zdolności produkcyjnej w przemyśle chemicznym nie wyczerpuje jednak tego pojęcia całkowicie z uwagi na to, że osiągnięcie maksymalnie możliwej ilości produkcji w ciągu roku zależy od szeregu czynników techniczno-ekonomicznych.

Dokładne określenie tych czynników oraz ustalenie w jakim zakresie każdy z nich wpływa na osiągnięcie maksymalnie możliwej ilości produkcji jest sprawą pierwszorzędą dla zrozumienia istoty zdolności produkcyjnej oraz zasad jej obliczania.

Ilość czynników, które wpływają na wysokość zdolności produkcyjnej, jest stosunkowo duża. Spośród nich należy jednak wydzielić cztery podstawowe czynniki, które zaliczymy do czynników pierwszego rzędu. Są to:

- 1) techniczna norma wydajności jednostki urządzenia (aparatury) na jednostkę czasu,
- 2) ilość godzin pracy danego urządzenia w ciągu roku,
- 3) rodzaj urządzenia lub grupy urządzeń, które przyjmuje się za podstawę do obliczenia zdolności produkcyjnej,
- 4) ilość aparatów (urządzeń), które bierze się pod uwagę przy obliczaniu zdolności produkcyjnej.

Dalszymi ważnymi czynnikami, które muszą być brane pod uwagę przy obliczaniu zdolności produkcyjnej, a które zaliczymy do czynników drugiego rzędu, są: przodujące wskaźniki zużycia surowców, materiałów i wszystkich rodzajów energii, właściwa organizacja pracy, przodująca technologia, optymalny asortyment produkcji, żądana jakość produkcji.

Jeśli chodzi o czynniki pierwszego rzędu, to decydujące znaczenie posiada techniczna norma wydajności jednostki urządzenia na jednostkę czasu. Znaczenie jej polega na tym, że dzięki rozwojowi socjalistycznego współzawodnictwa i wprowadzania nowych przodujących metod pracy, techniczna norma wydajności jednostki urządzenia na jednostkę czasu stale wzrasta. Prawidłowe ustalenie wysokości normy wydajności aparatury jest decydujące przy obliczaniu zdolności produkcyjnej.

Za podstawę do obliczania zdolności produkcyjnej mogą być brane jedynie normy mobilizujące tzn. takie normy, które opierają się na najlepszych procesach technologicznych przy zachowaniu wysokiej jakości produkcji. Podstawą do określenia mobilizujących i prawidłowych norm wydajności aparatury winny być doświadczenia najlepszych przodowników pracy.

Konkretyzując powiemy, że podstawą do obliczania zdolności produkcyjnej obiektów przemysłowych winny być najwyższe techniczne normy wydajności jednostki aparatury na jednostkę czasu, osiągnięte przez najlepszych przodowników pracy na poszczególnych przodujących przedsiębiorstwach danej gałęzi przemysłu chemicznego.

Dla wyjaśnienia powyższego rozpatrzmy następujący przykład. Bierzemy pod uwagę jako normę wydajności urządzenia wydajność spalania pary na 1 m² półki pieca parowego w ciągu 24 godz. Założmy, że za ostatni kwartał w całym przemyśle osiągnięto średnio 200 kg/m²·doba. Założmy, że najwyższa norma wydajności osiągnięta przez najlepszych przodowników pracy w przodujących zakładach i przy najlepszych możliwych warunkach produkcji wynosi 250 kg/m²·doba. Ta właśnie norma — 250 kg/m²·doba — musi być wzięta za podstawę obliczenia zdolności produkcyjnej oddziałów piecowych (złożonych z pieców tego samego typu) w całym przemyśle kwasu siarkowego.

Ta wysoka norma wydajności, a więc pełna w danej chwili zdolność produkcyjna może być osiągnięta przez robotników oddziałów piecowych wszystkich zakładów pod warunkiem, że w zakładach tych zostaną wprowadzone takie same warunki produkcji jak w zakładach przodujących i że wszyscy robotnicy przejmą takie metody pracy, jakimi posługują się najlepsi przodownicy osiągający po 250 kg/m²·doba.

Osiągnięcie takiej wysokiej normy wydajności odbywa się z reguły stopniowo, za pomocą ustalania średnio progresywnych norm wydajności, stanowiących wielkość pośrednią między wskaźnikami średnio arytmetycznymi (u nas 200) a wskaźnikami osiąganymi przez najlepszych przodowników pracy (u nas 250). W naszym przykładzie więc średnio progresywna norma wyniesie 225 kg/m²·doba. Normę taką ustala się na następny okres planowania i ona stanowi podstawę do opracowania okresowych planów produkcyjnych. Jest jasne, że wprowadzenie normy średnio progresywnej musi być poprzedzone zaplanowaniem takich zamierzeń organizacyjno-technicznych, których realizacja w określonych terminach stworzy niezbędne warunki dla osiągnięcia tej normy.

W wyniku stałego poprawiania warunków produkcji i przyswajania przez wszystkich robotników danego oddziału przodujących metod pracy istnieje możliwość w końcowym efekcie nie tylko osiągnięcia, lecz nawet przekroczenia zdolności produkcyjnej ustalonej na podstawie aktualnych w danym okresie osiągnięć najlepszych przodowników pracy (w naszym przykładzie 250 kg/m²·doba). Oczywiście, że przy prawidłowej metodologii obliczania zdolności produkcyjnych, osiągnięcie i przekroczenie ustalonej zdolności produkcyjnej nie jest łatwe i wymaga polepszenia całego szeregu czynników techniczno-ekonomicznych produkcji oraz zastosowania nowych bardzo wydajnych metod pracy.

Drugi z kolei podstawowy czynnik mający wpływ na wielkość zdolności produkcyjnej to ilość godzin pracy obiektu produkcyjnego w ciągu roku.

W przemyśle chemicznym najbardziej rozpowszechnione są następujące okresy pracy:

- a) tryzmianowy ruch ciągły przez cały rok tj. 8760 godz,
- b) tryzmianowy ruch ciągły przez cały rok, za wyjątkiem dni świątecznych i wolnych od pracy, tj. 7320 godz,
- c) ruch dwuzmianowy w ciągu całego roku, za wyjątkiem dni świątecznych i dni wolnych od pracy, tj. 4880 godz.

Porównyując rozpiętość czasu pracy tych 3 wariantów widzimy, że poważna część zdolności produkcyjnych jest niewykorzystana na skutek zanizonego czasu pracy. Gdyby bowiem obiekt pracujący wg drugiego wariantu przestawić na pierwszy, to jego zdolność produkcyjna wzrosłaby o około 15%, a w wypadku takiego samego przestawienia wariantu trzeciego o prawie 100%. Widać z tego, jak poważne ilości dodatkowej produkcji mogłaby otrzymać gospodarka narodowa prawie bez żadnych nakładów inwestycyjnych.

Biorąc pod uwagę, że w przemyśle chemicznym cały szereg zakładów pracuje z powodzeniem systemem ciągłym, należy przyjąć jako całkowicie słuszną konieczność obliczania zdolności produkcyjnych (zarówno dla zakładów ciągłych jak i pracujących periodycznie) wychodząc z pełnego okresu kalendarzowego tj. 8760 godz. Biorąc ponadto pod uwagę, że postoje remontowe są systematycznie skracane, a w niektórych wypadkach przypadają raz na kilka lat, nie należy przy obliczaniu zdolności produkcyjnych odliczać czasu postojów remontowych z funduszu czasu 8760 godzin. Odliczanie tego czasu pociągałoby za sobą konieczność corocznego korygowania zdolności produkcyjnych. Dlatego postoje remontowe należy uwzględnić nie w zdolnościach produkcyjnych, lecz w planach wykorzystania tych zdolności. Konkretyzując powiemy, że dla obliczania zdolności produkcyjnych obiektów pracujących zarówno ciągle jak i periodycznie należy brać za podstawę pełny roczny okres kalendarzowy tzn. 8760 godz, bez odliczania od tego okresu czasu postojów aparatury na remont.

W dotychczasowych poglądach na ustalenie zdolności produkcyjnych stosowano bardzo często tzw. równanie zdolności produkcyjnych na wąskie przekroje produkcji, tzn. uważano, że zdolność produkcyjną danego ciągu aparaturowego należy ustalać wg aparatu, który stanowi wąski przekrój produkcji. Dla zapobieżenia tego rodzaju szkodliwym zjawiskom, konieczne jest ustalić jaki rodzaj aparatów lub grupa aparatów danego ciągu produkcyjnego winna być brana za podstawę obliczania zdolności produkcyjnych. Ustalenie takie pozwoli na to, że pozostałe ogniwa ciągu aparatury nie będą brane pod uwagę dla obliczenia zdolności produkcyjnej danego obiektu produkcyjnego i, o ile któreś z nich okaże się wąskim przekrojem produkcji, nie będzie ono obniżać zdolności produkcyjnej obiektu. Niezależnie od ustalenia zdolności produkcyjnej wg podstawowej grupy urządzeń ustalone być muszą zamierzenia organizacyjno-techniczne, których realizacja w określonych terminach zabezpieczy likwidację ujawnionego wąskiego przekroju. Jest sprawą jasną, że zarówno zamierzenia dotyczące

likwidacji wąskiego przekroju produkcji, jak też ustalenie podstawowego aparatu, albo podstawowej grupy aparatów, wg których ma być obliczona zdolność produkcyjna, muszą być poprzedzone wyczerpującą analizą ekonomiczną.

Weźmy dla przykładu, że zdolność produkcyjną zakładu kwasu siarkowego pracującego systemem wieżowym będziemy obliczać wg oddziały piecowego.

Zakładamy, że zdolność produkcyjna pieców wynosi 100 i że w stosunku do tej wielkości zdolność produkcyjna innych urządzeń przedstawia się następująco: urządzenia do załadunku surowca — 130; wentylatory piecowe — 97; transporter do wywożenia wypałów — 90; elektrofiltry — 125; chłodnice — 94; pompy — 96; wieże — 99.

Przyjmując na podstawie przeprowadzonej analizy, że zdolność produkcyjną będziemy obliczać wg oddziały piecowego przyjmujemy zarazem, że wszystkie urządzenia, których zdolność produkcyjna jest niższa od 100, są wąskimi przekrojami. Jak widać najbardziej wąskim przekrojem jest transporter do wywózki wypałów. Gdybyśmy stosując równanie na wąskie przekroje przyjęli za podstawę dla obliczenia zdolności produkcyjnej całego zakładu zdolność produkcyjną urządzeń do transportu wypałów, to wtedy ta pomocnicza operacja obniżałaby nam zdolność produkcyjną zakładu o 10%. Jest jasne, że takie postępowanie byłoby niesłuszne. Niesłuszne byłoby także, gdybyśmy za podstawę do obliczenia zdolności produkcyjnych zakładu wzięli np. zdolność produkcyjną urządzeń do załadunku surowca. Wtedy również operacja pomocnicza spowodowałaby ustalenie zdolności produkcyjnej na poziomie nierealnym. Doprowadzenie bowiem do takiej zdolności produkcyjnej wymagałoby całkowitej przebudowy i rozszerzenia wszystkich podstawowych urządzeń zakładu, co byłoby ekonomicznie nieuzasadnione.

Widać z powyższego, że przystępując do obliczania zdolności produkcyjnej należy w sposób prawidłowy wybrać podstawową grupę urządzeń danego ciągu produkcyjnego, wg której zdolność produkcyjna ciągu zostanie ustalona. Jest to szczególnie trudne wówczas, gdy jest kilka rodzajów urządzeń, które spełniają w procesie produkcyjnym podstawową rolę i których ciężar gatunkowy wśród środków trwałych ciągu produkcyjnego jest duży. O wyborze tym musi, jak już powiedzieliśmy, zdecydować szczegółowa analiza ekonomiczna, która wskaże, jaka grupa urządzeń winna być uważana za podstawową i przy której likwidacja wąskich przekrojów odbydzie się w warunkach ekonomicznie dla danego obiektu najbardziej uzasadnionych.

W konkluzji stwierdzić trzeba, że zdolność produkcyjną obiektu należy obliczać wg podstawowej grupy urządzeń (podstawowego ogniwa aparaturowego) danego ciągu produkcyjnego z równoczesnym ustaleniem konkretnych zadań mających na celu likwidację wąskich przekrojów w pozostałych ogniwach aparaturowych. Zadania te winny być realizowane w zaplanowanych terminach, po upływie których cały ciąg produkcyjny winien osiągnąć ustaloną dla niego zdolność produkcyjną.

W szeregu zakładów obserwuje się, że często niektóre urządzenia nie są brane pod uwagę przy obliczaniu zdolności produkcyjnych. Stosuje się to np. do aparatury, którą w sposób dowolny określa się jako rezerwową, bądź też do urządzeń, które są nieczynne lub rozmontowane dla przeprowadzenia napraw lub remontów. Doprowadza to do tego, że przy obliczaniu zdolności produkcyjnych urządzenia te wypadają z obrotu gospodarczego i są przyczyną zamrożenia bardzo poważnych środków państwowych. Dla uniknięcia takich niepożądanych zjawisk, dla każdej produkcji chemicznej, dla której to jest konieczne, musi być określone, jakie urządzenia i w jakiej ilości mają być traktowane jako urządzenia rezerwowe.

Tych ściśle określonych urządzeń nie bierze się pod uwagę przy obliczaniu zdolności produkcyjnych. Wszystkie natomiast pozostałe kompletne urządzenia znajdujące się w inwentarzu przedsiębiorstwa, a które zostały zamontowane na oddziałach produkcyjnych, winny być uwzględniane przy obliczaniu zdolności produkcyjnych.

Odnosnie czwartego podstawowego czynnika wpływającego na wielkość zdolności produkcyjnej powiemy więc, że przy ustalaniu zdolności produkcyjnych należy włączać do podstawy obliczenia wszystkie kompletne zamontowane urządzenia znajdujące się

w bilansie przedsiębiorstwa, niezależnie od tego, czy są one czynne, czy nie i niezależnie od tego, czy w danej chwili zostały rozmontowane i znajdują się w naprawie bądź remoncie.

Jeśli chodzi o czynniki zaliczone przez nas do czynników drugiego rzędu, a wpływające na wysokość zdolności produkcyjnej, to zaliczyliśmy do nich w pierwszym rzędzie produkcyjne wskaźniki zużycia, materiałów, energii elektrycznej, pary itd na jednostkę produkcji. Otóż przy ustalaniu zdolności produkcyjnej winny być brane pod uwagę jedynie produkcyjne normy zużycia, osiągnięte przez nowatorów produkcji w produkujących zakładach danej gałęzi przemysłu. Stosowanie i przyjmowanie do obliczenia zdolności produkcyjnej norm zawyżonych i stwarzanie w ten sposób „rezerw” w planach kosztów własnych jest szkodliwe dla interesów zakładu oraz dla interesów państwa jako całości, prowadzi bowiem w konsekwencji do niepotrzebnych strat i podnoszenia kosztów własnych produkcji, a w licznych wypadkach powoduje niepełne wykorzystanie zdolności produkcyjnej.

Wskaźnikiem techniczno-ekonomicznym, który przy obliczaniu zdolności produkcyjnych posiada duże znaczenie, jest organizacja pracy.

Zdolność produkcyjna musi być obliczana jedynie przy uwzględnieniu najlepszych form organizacyjnych i produkcyjnych metod pracy nowatorów produkcji. Właściwa organizacja pracy wpływa bowiem na efekty i wysokość prawie wszystkich pozostałych wskaźników techniczno-ekonomicznych. Nie do pomyślenia jest osiągnięcie wysokich wskaźników techniczno-ekonomicznych wykorzystania urządzeń, surowców, materiałów, paliwa, energii i innych zasobów materialnych produkcji bez stosowania najdoskonalszej organizacji pracy.

Efektywność wykorzystania urządzeń jest zależna także od stosowanej technologii. Nie wolno opierać obliczenia zdolności produkcyjnej na technologii złej, przestarzałej. Zdolność produkcyjną należy obliczać biorąc za podstawę najbardziej, produkującą technologię, możliwą do zrealizowania na urządzeniach znajdujących się w danym zakładzie. Ze stosowania najbardziej doskonałych procesów technologicznych poza pełniejszym wykorzystaniem urządzeń, a co za tym idzie zwiększeniem produkcji, uzyskujemy także korzystny efekt polegający na obniżeniu norm zużycia na jednostkę produkcji.

Jako dalsze ważne czynniki, wpływające na wysokość zdolności produkcyjnej, należy wymienić asortyment produkcji oraz jakość produkcji. Do obliczenia zdolności produkcyjnych musi być brany nie przypadkowy asortyment produkcji, lecz asortyment optymalny. Wynika z tego, że zdolność produkcyjną ustala się nie w stosunku do asortymentu planowanego na dany rok, gdyż może on nie być asortymentem optymalnym, lecz właśnie do asortymentu optymalnego.

Jeśli chodzi o jakość produkcji, to u podstaw obliczenia zdolności produkcyjnej leżeć musi jakość określona przez odpowiednie normy jakościowe dla danego wyrobu. Niższa jakość produkcji może powodować niepełne uzyskanie założonego przez plan stopnia wykorzystania zdolności produkcyjnej, nie biorąc pod uwagę szeregu innych ujemnych skutków. Tak na przykład gdyby zakład nawozów sztucznych produkował nawozy o niższej zawartości składnika nawozowego aniżeli przewiduje norma jakościowa, to mimo wykonania planu ilościowego rolnictwo nie otrzymałoby poważnych ilości składnika nawozowego, który winien być zawarty w handlowej formie nawozu. Tyle też będzie wynosiła strata zdolności produkcyjnej, spowodowana pogorszeniem jakości wyrobu.

Co należałoby zapamiętać biorąc pod uwagę powyższe rozważania?

Wydaje się, że następujące sprawy:

- 1) Zdolność produkcyjna nie jest wielkością stałą. Ulega ona zmianie w miarę doskonalenia metod pracy i polepszania techniki produkcji. Biorąc jednak za podstawę przy obliczaniu zdolności produkcyjnej to wszystko co wyżej powiedziano, spowodujemy że nie będzie ona tak jak dotychczas wielkością chwilową, nie różniącą się w zasadzie od rocznego planu produkcyjnego i łatwo przekraczaną w wyniku nieznacznych nawet przekroczenia planu produkcji.
- 2) Zdolność produkcyjna jest wielkością, która wskazuje potencjalne maksymalne możliwości produkcji przy jaknajbardziej sprzyjających warunkach. Dla takich samych urządzeń i obiektów, niezależnie od miejsca i warunków w jakich one się znajdują, zdolność produkcyjna winna być taka sama.

- 3) Konkretny warunki, w jakich znajduje się dany obiekt czy urządzenie produkcyjne, nie są uwzględniane przy obliczaniu zdolności produkcyjnych. Uwzględnia się je natomiast przy planowaniu wielkości wykorzystania zdolności produkcyjnej, na której opiera się plan produkcji. Innymi słowy powiemy, że zdolność produkcyjna wskazuje ile można wyprodukować na danym urządzeniu w jaknajkorzystniejszych warunkach, plan produkcyjny natomiast mówi ile powinno wyprodukować dane urządzenie w danych konkretnych warunkach. Przy takim rozumieniu zagadnienia jest widoczne, że zdolność produkcyjna wskazuje drogę, po której powinno pójść opanowanie techniki w perspektywie. Planowany natomiast stopień wykorzystania zdolności produkcyjnej, a co za tym idzie plan produkcyjny wskazuje jaka jest najwyższa, realna do osiągnięcia w danych konkretnych warunkach, możliwości wykorzystania zdolności produkcyjnych w danym planowym okresie. Stopień wykorzystania zdolności produkcyjnej, określając praktyczne możliwości produkcji, jest nie tylko podstawą dla ustalania planów produkcyjnych na dany okres planowy, lecz równocześnie podstawą dla zestawienia planu zamierzeń organizacyjno-technicznych mającego na celu stopniowe, lub całkowite opanowanie zdolności produkcyjnej w danym okresie.
- 4) Różnica między wielkością zdolności produkcyjnej a wielkością jej wykorzystania stanowi rezerwę produkcyjną, sto-

- sunek natomiast wielkości wykorzystania zdolności produkcyjnej do wielkości zdolności produkcyjnej nazywamy współczynnikiem wykorzystania zdolności produkcyjnej. Współczynnik ten wyraża się w procentach.
- 5) Ustalona zdolności produkcyjne winny być poddawane okresowej np. corocznej rewizji. Ze względu na stały postęp techniki i codzienne niemal osiągnięcia racjonalizatorów i przodowników pracy jest to konieczne, aby nie dopuścić do zjawiska, gdzie dany zakład produkcyjny daje produkcję w ilości większej aniżeli jego „zdolność produkcyjna”. Zjawisko takie świadczy, że zdolność produkcyjna ustalona w przeszłości jest przestarzała i nie odpowiada istotnemu stanowi rzeczy na zakładzie.
- Oparcie metodologii traktowania i obliczania zdolności produkcyjnych o omówione w niniejszym opracowaniu zasady pozwoli na uniknięcie popełnianych dotychczas przy obliczaniu zdolności produkcyjnych błędów, jak również przyczyni się niewątpliwie do ujawnienia rzeczywistej wielkości ukrytych rezerw produkcyjnych.
- Prace, jakie zostaną przedsięwzięte aby dokonać tego wielkiego zadania, umocnią pozycję przemysłu chemicznego jako drugiego narodowego przemysłu w Polsce Ludowej i przyczynią się do zwiększenia jego realnego wkładu w ogólnonarodową socjalistyczną gospodarkę polską. Prace takie zostały już przez resort przemysłu chemicznego zapoczątkowane i będą omówione w drugiej części niniejszego artykułu.

Historia Chorzowskich Zakładów Azotowych

W. Jackiewicz

661.5(438) ZA im. P. Findera w Chorzowie

I. Początki rozwoju. Lata 1915—1922

W roku 1955 mija 40 lat od rozpoczęcia budowy Zakładów Azotowych w Chorzowie, które od roku 1927 były jedynymi tego rodzaju zakładami w Polsce i stanowią niewątpliwie dla polskiej chemii kolebkę syntezy nawozów azotowych z powietrza.

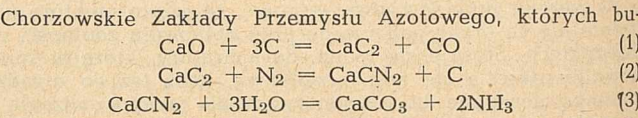
Jednocześnie rok 1955 jest pięćdziesiątym rokiem istnienia przemysłu syntezy związków azotowych z powietrza, dzięki któremu ludzkość uniezależniła się od naturalnych ograniczonych ilościowo kopalin zawierających azot przyswajanych przez rośliny (głównie od saletry chilijskiej) i który stworzył nieograniczone możliwości dostarczania glebom uprawnym ważnego składnika — azotu.

Wpływ składnika azotowego na intensyfikację wydajności gleby, która wiąże się z zagadnieniem zapewnienia wyżywienia nowym liczniejszym pokoleniom ludzkości, ilustruje ta-

beł 1, 2, 3) powstał mniej więcej 5 lat wcześniej niż późniejsza metoda syntezy Habera-Boscha.

Tabela 2

Lp.	Wyszczególnienie	Przeciętny plon w kwintalach 1 ha gleby		
		Na przełomie XIX w	Obecnie	
		bez nawozu sztucznego	bez nawozu sztucznego	z zastosowaniem sztucznego nawozu
1	Pszenica	12,6	30,5	37,0
2	Jęczmień	12,9	22,5	32,8
3	Owies	10,9	21,0	33,0
4	Ziemniaki	80,0	141,0	221,0
5	Buraki cukrowe	150,0	320,0	416,0



dowę zainicjowało towarzystwo akcyjne Bayerische Stickstoffwerke AG w roku 1915, były projektowane na ok. 20.000 t N związanego rocznie i powstawały mniej więcej równolegle z Zakładami Azotowymi w Piesteritz, (zdolność produkcyjna ca 30.000 t N związanego rocznie) budowanymi przez tę samą spółkę akcyjną.

Metodę Habera-Boscha, która należy do tańszych sposobów syntezy amoniaku można przedstawić za pomocą następujących schematów reakcji:

$$\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2 \tag{4}$$
$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2 \tag{5}$$
$$\text{C} + \text{powietrze} = \text{CO}_2 + \text{N}_2 \tag{6}$$
$$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3 \tag{7}$$

W związku z potężnym rozwojem syntezy związków azotowych z powietrza zmieniły się również, aczkolwiek z dużym opóźnieniem, układy procesów technologicznych w Chorzowie, powstały nowe wydziały produkcyjne, modernizowano stare oraz zmieniano asortyment wyrobów gotowych.

Tabela 1

Lp.	Wyszczególnienie	Przyrost plonu na 1 t N	Uwagi
1	Pszenica	18 t ziarna	+ 40 t słomy
2	Jęczmień	24 „ „	+ 30 „ „
3	Owies	24 „ „	+ 34 „ „
4	Ziemniaki	120 „	+ 40 „ naci
5	Buraki cukrowe	150 „	+ 190 „ liści

abela 1 podająca w przybliżeniu wzrost plonów na 1 t N dostarczoną glebie w formie nawozów sztucznych.

Zadanie zaopatrzenia rolnictwa w azot przyswajany przez rośliny jest obecnie niewątpliwie naczelnym zadaniem naszego Zakładu i CZP Syntezy Chemicznej; łączy się ono również z zagadnieniami zaopatrzenia rolnictwa w nawozy fosforowe i potasowe. Wpływ rozwoju tych gałęzi przemysłu nawozów sztucznych, a w szczególności przemysłu nawozów azotowych na intensyfikację wydajności gleby w ostatnim stuleciu przedstawia tabela 2.

Pierwsza fabryka na świecie, która wykorzystuje jako surowiec azotowy powietrze, powstała w roku 1905 w Piano di Orta i wybudowana została przez Societa Italiana per la Fabricazzioni dei Prodotti Azotati oraz powiązana była z kapitałem niemieckim.

Była to stosunkowo nieduża fabryka o zdolności produkcyjnej ca 700 t N związanego rocznie. Sposób produkcji amoniaku wg metody A. Frank i N. Caro (przedstawiony w reak-

Pierwsza zastosowana w Zakładach Chorzowskich technologiczna metoda wiązania azotu z powietrza i otrzymywania amoniaku oparta była na reakcjach metody Franka-Caro (patrz równanie 1, 2, 3).

Dalsza przeróbka amoniaku na kwas azotowy przebiegała katalitycznie w obecności siatek platynowych. Schemat głównej reakcji był następujący:



Odpowiednikiem tych głównych reakcji technologicznych, które były podstawą budowy oraz funkcją tempa inwestycji, był stan organizacyjno-techniczny Zakładu, który administracja polska przyjęła dopiero w połowie roku 1922 od zarządu niemieckiego, chociaż pierwsza wojna światowa skończyła się w 1918 r.

Zakład Chorzowski składał się w tym okresie z Wydziału Karbidowego, posiadającego 7 pieców karbidowych (łukowo-oporowych) o zdolności produkcyjnej łącznie około 275 t karbidu surowego na dobę, co odpowiadało zdolności około 1200 t/mies/piec.

Produkcja karbidu w tej wysokości, przebiegająca wg reakcji (1), wymagała dziennych dostaw podstawowych surowców: 22 wagonów koksu oraz około 32 wagonów wapna.

Energia elektryczna do pieców łukowo-oporowych zapewniona była częściowo (w ilości ca. 30.000 kW) z zewnątrz przez pracującą na bazie śląskiego węgla Górnośląską Elektrownię w Chorzowie. Brakującą do produkcji karbidu moc w ilości ca. 20.000 kW zapewniono sobie przez budowę własnej siłowni z obiegami kondensacyjnym, spalającej miał węglowy i napędzającej dwa turbogeneratory o mocy 10.000 kW każdy. Wyprodukowany karbid przepuszczano następnie z dodatkiem fluorytu przez łamacze, walce i 7 młynów karbidowych, skąd za pomocą transporterów ślimakowych podawano mączkę karbidową do piecowni, gdzie następował proces azotowania wg reakcji (2). Potrzebny do tej reakcji azot produkowano metodą Lindego oraz metodą Franka-Caro. Oddział Lindego składał się z 5 agregatów, każdy o zdolności produkcyjnej 2000 Nm³/godz.

Łącznie oddział Linde mógł przerobić dziennie ca. 250.000 Nm³ powietrza (które było wstępnie oczyszczane) i dostarczyć do procesu azotowania ca. 178.000 Nm³ azotu. Urządzenie Franka-Caro mogące przerobić dziennie ca. 50.000 Nm³ powietrza na azot i zużywające w tym celu około 10 t koksu zdemontowano przed rokiem 1922, gdyż nie udało się kierownictwu niemieckiemu pokonać trudności związanych z regeneracją surowca miedziowego. Sama reakcja azotowania przebiegała w 720 piecach azotniakowych, każdy o pojemności 1 t azotniaku.

Reakcja azotowania nie wymaga większych ilości energii elektrycznej, która potrzebna jest tu tylko do zainicjowania łączenia się azotu z karbidem, a dalej przebiega samorzutnie z dodatnim efektem cieplnym.

Część otrzymanego azotniaku po ochłodzeniu poddawano dalszym procesom, jak zginiatanie, mielenie, odgazowywanie za pomocą wody w atmosferze beztlenuowej w celu rozłożenia resztek karbidu w gotowym azotniaku oraz olejowano w podłużnych ślimakach dla zabezpieczenia przed szkodliwym dla zdrowia pyleniem zarówno przy workowaniu jak i przy stosowaniu gotowego produktu przez rolników. Pojemność magazynu na azotniak wynosiła ca. 75.000 t, tzn. mógł on pomieścić ówczesną ośmiomiesięczną produkcję.

Reszta produkowanego azotniaku, której wysokość zależna była od sytuacji ekonomicznej na rynku, nie była poddawana procesowi olejowania, a można ją było przerobić na amoniak na wydziale uszlachetniania wg reakcji bilansowej (3) w 40 autoklawach przy pomocy pary wodnej służącej jako źródło wodoru.

Pełna zdolność produkcyjna tego niewykończonego przez Niemców urządzenia wynosiła 78 t surowego amoniaku na dobę, co wymagałoby dziennego zużycia 327 t azotniaku.

Następnie amoniak surowy redestylowywano i część jego (w ilości 25 t/dobę) można było spalić katalitycznie w 36 utleniaczach wg schematu reakcji (8) w celu uzyskania kwasu azotowego. W skład niekompletnego urządzenia do produkcji kwasu azotowego wchodziły oprócz utleniaczy wieże absorpcji kwaśnej oraz absorpcji alkalicznej prowadzonej za pomocą roztworu sody. Otrzymany na wydziale uszlachetniania amoniak i kwas azotowy przy dopływie surowców z zewnątrz (jak gips, siarczan sodu oraz soda kalcynowana) był przerabiany w niewielkich ilościach na Wydziale Azotanów na siarczan amonu, azotan amonu, syntetyczną saletrę chilijską i inne azotany.

W skład tego oddziału wchodziły typowe obecnie urządzenia, jak neutralizator HNO₃ i NH₃, odparowacze z próżnią ba-

rometryczną i komorą grzewczą poza korpusem odparowacza, zbiorniki na ługi i do konwersji soli, nucze filtracyjne, suszarnie powietrzne obrotowe z cyklonami, rozmaitego rodzaju transportery ślimakowe, taśmowe, pionowe, kubełkowe itd. Ogólna roczna zdolność tego niekompletnego w roku 1922 wydziału, licząc gotowe produkty w azocie związanym, nie przekraczała w początkach rozwoju Zakładu rzędu 1600 t/rok.

II. Okres międzywojenny — lata 1922—1939

Trudności techniczne i formalne związane z odbiorem Zakładu Chorzowskiego z rąk niemieckich ciągnęły się do r. 1930, a ówczesne Państwo Polskie musiało w związku z tym płacić odszkodowanie. Najpoważniejszymi przeszkodami w rozwoju Chorzowa w tych latach było:

a) Odcięcie przez kapitał niemiecki od bazy wapna karbidowego i utrudnianie w pierwszym okresie do roku 1928 dostaw artykułów technicznych.

b) Niski stan rozwoju krajowej produkcji wapna i eksploatacji kamieniołomów, których nie można było wówczas nazwać przemysłem.

c) Brak własnej bazy krajowej przemysłu maszynowego i produkcji aparatury chemicznej i elektrochemicznej.

d) Zacołanie rolnictwa krajowego, co w warunkach ustroju kapitalistycznego hamowało produkcję przemysłową. Stan zacołania kultury uprawy gleby obrazuje najlepiej zużycie nawozów azotowych na 1 ha użytków rolnych, które przeciętnie w okresie przedwojennym wynosiło średnio około 0,6 kg azotu. W latach najsilniejszego wzrostu konsumpcji nawozów azotowych przez rolnictwo, zużycie to wynosiło ca. 2 kg azotu/1 ha użytków. Natomiast Niemcy i Holandia zużywały w tym samym okresie odpowiednio: 13,0 kg azotu i 27,4 kg azotu na 1 ha.

Dla dalszego uwypuklenia tej podstawowej trudności gospodarczej ustroju kapitalistycznego Polski przedwojennej w rozwoju przemysłu nawozów azotowych, trzeba dodać, że

Tabela 3

Lp.	Wyszczególnienie	Jednostki	Zużycie na 1 kg azotu w NH ₃	
			metodą cyjanoamidową	metodą syntezy N i H
1	Energia elektrycz.	kWh	16,0	2,6
2	Koks	kg	3,3	2,5
3	Para	kg	4,5	14,5
4	Wapno	kg	4,0	—
5	Elektrody	kg	0,2	—

Przeliczając energię elektryczną i parę wg norm przemysłowych na węgiel otrzymamy normy zużycia węgla na kg N w NH₃:
dla metody cyjanoamidowej zużycie rzędu 15,7 kg.
dla metody Habera-Boscha zużycie rzędu 3,8 kg.

w roku 1933/34 pełna zdolność produkcyjna Chorzowa i Mościc wynosiła ok. 70.000 t czystego azotu. Zdolność ta wykorzystywana w sposób planowy pozwoliłaby podnieść średnie zużycie azotu na 1 ha użytków z 0,6 kg do 2,8 kg.

e) Brak ze strony ówczesnego rządu możliwości finansowych na prowadzenie we właściwym tempie celowej rozbudowy i modernizacji Zakładu. Dowodem tego jest inwestowanie i kończenie w pierwszym okresie rozwoju zakładu wydziału zmydlania azotniaku pod ciśnieniem przebiegającego wg reakcji (3) w celu uzyskania amoniaku do dalszego przerobu.

W tym okresie czasu na całym świecie projektowano i budowano zakłady oparte o metodę Habera-Boscha (reakcje 4, 5, 6, 7), w wyniku której otrzymywano amoniak znacznie taniej niż stosowaną w Chorzowie do roku 1929 metodę cyjanoamidową (reakcja 3). Dla uwypuklenia różnicy w koszcie 1 t N w amoniaku wyprodukowanym metodą cyjanoamidową i metodą Habera-Boscha przytaczam tabelę 3 obrazującą w przybliżeniu zużycie podstawowych surowców i energii.

Z powyższego omówienia zasadniczych warunków rozwojowych Zakładów Chorzowskich w okresie lat 1922—1939 jasno wynika, że Zakłady, a ogólniej przemysł syntezy nawozów azotowych nie miał poważniejszych perspektyw rozwojowych w Polsce przedwojennej, której rozwój gospodarczy uzależniony był od kapitału międzynarodowego.

Tabela 4 obrazuje w interesujący przykładowy sposób rozwój i załamanie się produkcji ówczesnych Zakładów Chorzowskich.

Tabela 4. Wysokość produkcji w procentach (produkcję w r. 1929 przyjęto za 100)

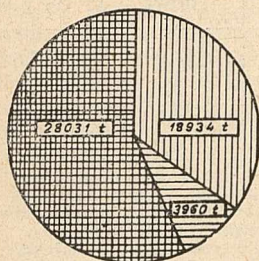
Rok	Azotu związanego w azotniaku	Azotu związanego w amoniaku	Ogólna produkcja azotu związanego	Przeciętna ilość zatrudnionych robot.
1924	100,0	0,0	27,5	1746
1925	100,0	0,0	43,5	1703
1926	100,0	0,0	62,0	2075
1927	100,0	0,0	76,5	2446
1928	100,0	0,0	89,5	2479
1929	94,5	5,5	100,0	2886
1930	75,5	24,5	63,0	2255
1931/32 (15 m.)	52,5	47,5	50,0	1927
1932/33 (12 m.)	0,5	99,5	18,5	1470
1934/35	65,5	34,5	26,5	1600
1935/36	57,5	42,5	26,0	1627

Dla uzupełnienia tabeli 4 należy dodać, że w dążeniu do podwyższenia produkcji w Zakładach Azotowych w Chorzowie i w Mościcach w sierpniu 1933 r. nastąpiła fuzja dwóch przedsiębiorstw i powstało nowe przedsiębiorstwo pod nazwą „Zjednoczone Fabryki Związków Azotowych” w Mościcach i Chorzowie.

Przedsiębiorstwo to objęło także spółkę akcyjną „Azot” w Jaworznie. Mimo tej fuzji, która dodatnio wpłynęła na obniżenie procentu kosztów administracji w ogólnym koszcie produkcji, kryzys międzynarodowego kapitału nie pozwalał na zwiększenie produkcji. W roku 1934/35 łączna produkcja ZFA w Mościcach i w Chorzowie wyniosła 62% produkcji samego Chorzowa z r. 1929, a w roku 1935/36 — tylko 60%.

Właściwie można powiedzieć, że od roku 1929 Zakłady Chorzowskie przestają się rozwijać z braku poważniejszych

OGÓŁEM 50925 tN



ZUŻYCIEM POKRYTE PRZEZ CHORZÓW
" " " INNE FABR. KRAJOWE
" " " IMPORTEM ZAGRANICZNYM
PCA-66/181-T

Rys. 1. Ogólne zużycie azotu związanego w Polsce w roku 1929

Zaniedbanie rozwoju przemysłu syntezy związków azotowych odbija się ujemnie na robotnikach, którzy są zwalniani z Zakładu i powiększają rzeszę bezrobotnych. W okresie lat 1929 do 1933 zredukowano w Chorzowie około 1400 robotników.

Poza tym zaniedbanie to ma znaczenie poważniejsze i bardziej szkodliwe dla kraju następstwa, ponieważ powoduje zafacanie rolnictwa i zmniejszenie wydajności z hektara oraz wpływa hamująco na rozwój przemysłu wapienniczego i koksowniczego.

Ograniczenie produkcji przemysłowej Zakładu, zmniejszona konsumpcja energii elektrycznej, wpływała niekorzystnie na sytuację energetyki w skali krajowej.

Ogólna rolnicza konsumpcja azotu i znaczenie Chorzowa na jej tle uwypuklają się najlepiej w roku 1929, który był rekordowym rokiem zużycia nawozów azotowych w okresie przedwojennym. Uwidoczniono to na rys. 1.

Przechodząc do omówienia technicznych osiągnięć Chorzowa w tak trudnych ekonomicznie warunkach rozwojowych Zakładu trzeba na wstępie podkreślić, że są one wynikiem dużej inwencji technicznej ówczesnej kadry inżynierskiej, która czyniła maksymalne wysiłki w celu obniżenia wskaźni-

ków techniczno-ekonomicznych produkcji, gdyż zawyżenie ich groziło unieruchomieniem Zakładu skutkiem nierentowności i opóźnieniem rozwoju przemysłu w dziedzinie syntezy amoniaku i nawozów sztucznych.

Do poprawy wskaźników zużycia w cyklu karbidowo-azotniakowym przystąpiono przez zainwestowanie kapitału w budowę 4 wapienników szybowych z mechanicznym załadunkiem i wyładunkiem kamienia wapiennego na hałdę. Zdolność łączna tego zespołu wystarczała na pokrycie zapotrzebowania wapna do produkcji. Bezpośredni nadzór nad produkcją wapna i ścisła kontrola jakości kamienia wapiennego gwarantowały surowiec do produkcji karbidu o doskonałej jakości.

Sprawę jakości koksu rozwiązano przez umowy z koksowniami, w których koks dla karbidu chorzowskiego podlegał specjalnej obróbce. Również pokłady węgla przeznaczone do koksowania dla Chorzowa były selekcjonowane, szczególnie pod względem zawartości popiołu. Poza tym postawiono nowy piec karbidowy o mocy 14 MW, rozbudowano własną siłownię przez postawienie kompletnego turboagregatu o mocy 20.000 kW i uzyskano łączną moc własną 40.000 kW. Na odcińku azotniaku rozbudowano starą piecownię o 350 piecach oraz przebudowano 420 sztuk starych niemieckich pieców o pojemności 1 t na piece o pojemności 2 t, poza tym postawiono jeden kompletny agregat systemu Lindego o zdolności produkcyjnej około 2000 Nm³/godz czystego azotu wraz z kompresorem do produkcji tlenu o wydajności 60 Nm³/godz oraz szereg innych urządzeń, jak młyny karbidowe, azotniakowe, urządzenia transportowe itp.

W wyniku tych wysiłków osiągnięto na cyklu karbidowo-azotniakowym takie wyniki, że polski azotniak był przez pewien czas najlepszy i najtańszy na świecie. Trzeba podkreślić, że wyniki te uzyskano w warunkach niewykorzystania istniejących zdolności produkcyjnych, co liczbowo obrazuje tabela 5

Tabela 5. Podstawowe wskaźniki cyklu karbidowo-azotniakowego

Lp.	Surowiec	Produkt	Jednostki	Wskaźnik	Rok
1	Koks	Azotniak	kg/t N zw.	2296,7	1928
2	Koks	Karbid	kg/t	626,9	1928
3	Elektrody	Karbid	kg/t	37,01	1928
4	Wapno	Karbid	kg/t	941,0	1928
5	Azot wolny	Azotniak	Nm ³ /t N zw.	2070	1928
6	Energ. el.	Azotniak	kWh/kg N zw.	13,82	1928
7	Węgiel	Energ. el.	kg/kWh	1,06	1928

obejmująca podstawowe wskaźniki decydujące o koszcie wytworzenia azotniaku z okresu rozwoju Chorzowa.

Cykl wydziałów chemicznych, obejmujących produkcję amoniaku, kwasu azotowego i azotanów, również znacznie się zmienił i wzbogacił w nowe asortymenty produkcji po przejęciu przez administrację polską.

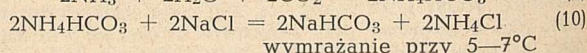
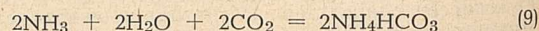
Decydującą sprawą dla dalszego rozwoju Zakładów była likwidacja w roku 1928 starej, nigdzie w Europie nie stosowanej i przez Zakład doinwestowanej w latach 1922 i 1925, metody produkcji NH₃ drogą reakcji (3) oraz uruchomienie w roku 1929 syntezy amoniaku na bazie koksu poprzez gaz wodny wg reakcji (4, 5, 6, 7).

Po ukończeniu pierwszego ciągu syntezy zdolność Chorzowa wynosiła 25 t NH₃/24 godz; do 1936 r. ukończono drugi ciąg syntezy i zdolność wzrosła do około 15.000 t NH₃/rok.

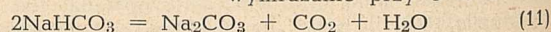
Maksymalne wykorzystanie tych zdolności w okresie przedwojennym wynosiło zaledwie ca 60%.

W wolnionym budynku rozkładni azotniaku na amoniak zainstalowano w roku 1929 na bazie syntetycznego NH₃ aparaturę wg pomysłu i metody polskich inżynierów do produkcji sody i salmiaku oraz węglanu amonu.

Reakcja tego cyklu ujęta schematycznie przedstawia się następująco:



wymrażanie przy 5—7°C



W oparciu o własną sodę rozwinęto znacznie produkcję azotanu sodu na drodze reakcji zobojętniania, a w roku 1932 produkcję saletry potasowej drogą konwersji ługu NaNO₃ z solami potasowymi.

Oprócz tego na bazie salmiaku rozpoczęto wysoce ekonomiczną dla Zakładu wykorzystującą odpadki produkcję nawozu wapnamonu, chętnie nabywanego przez plantatorów buraka cukrowego. Oprócz opanowywania nowych procesów technologicznych zwiększono zdolności produkcji saletry sodowej z 5–7 t/dobę do 40 t/dobę oraz rozbudowano oddział saletry amonowej do zdolności około 80 t NH₄NO₃/dobę. Niezależnie od tego doinwestowano i zmodernizowano produkcję HNO₃ na platynowym katalizatorze osiągając zdolność roczną produkcji 15.000 t. HNO₃/dobę.

Wykorzystując ług obiegu alkalicznego (Na₂CO₃) wież absorpcyjnych dla tlenków azotu opracowano i rozwinięto w roku 1933 produkcję azotynu sodowego.

Ogólnie obserwujemy w Zakładach Chorzowskich, których rozwój został zahamowany po roku 1929 wskutek kryzysu i zafacofania rolnictwa krajowego, wyraźną tendencję przestawiania się na produkcję chemikaliów przemysłowych.

III. Okres okupacji — lata 1939—1945

Charakterystykę przebiegu produkcji w latach okupacji w porównaniu z okresem przedwojennym podano w tabeli 6.

W latach okupacji eksploatowano szczególnie prawie bez remontów cykl karbidowo-azotniakowy, wyzyskiwano pełne

Tabela 6. Wysokość produkcji azotu związanego w latach 1940—1944 w procentach (produkcję w r. 1929 przyjęto za 100)

Wyprodukowano	1940	1941	1942	1943	1944
Związanego azotu w azotniaku	73,0	70,0	61,0	57,0	51,5
Związanego azotu w amoniaku	27,0	30,0	39,0	43,0	48,5
Ogólna produkcja azotu związanego	93,5	92,0	94,0	96,0	100,0

instalowane przed wojną i niewykorzystywane zdolności produkcyjne wydziałów chemicznych. Niezależnie od tego hitlerowskie Niemcy cierpiąc w czasie wojny na niedobór azotu zdecydowały się doinwestować trzeci ciąg syntezy amoniaku i postawiły trzeci kompresor o wydajności około 23 t NH₃/dobę, trzeci absorber CO i konwerter amoniaku, modernizując nieco mycie miedziowe i wodne. W rezultacie w roku 1943 nastąpił przyrost zdolności produkcyjnej rzędu 7,5—8,0 t NH₃/dobę. Poza tym postawiono instalację do produkcji kwasu azotowego stężonego o zdolności około 62 t HNO₃/dobę oraz zastąpiono stare utleniacze przez 5 nowoczesnych typu Bamağ.

Rozwinięto również produkcję sprężonego azotu, powietrza i ciekłego tlenu. Siłownia zakładu została także rozbudowana przez postawienie 5 kotłów na pył węglowy i ciśnienie robocze 40 atn oraz przez zainstalowanie turbogeneratora o mocy nominalnej 25.000 kW.

Wskaźniki zużycia podstawowych surowców osiągnano znacznie gorsze od polskich przedwojennych, częściowo ze względu na gorszą jakość surowców, częściowo ze względu na opór załogi. Załoga składała się w dużej mierze z jeńców wojennych różnych narodowości, jak Rosjanie Anglicy, Francuzi itd.

IV. Okres po wyzwoleniu — lata 1945—1955

W latach 1945—47 Chorzów był, podobnie jak po pierwszej wojnie światowej, jedynym Zakładem w Polsce wykorzystującym azot z powietrza.

Ustrój socjalistyczny zmienił całkowicie układ stosunków ekonomiczno-politycznych w kraju, szczególnie w przemyśle syntezy chemicznej, stwarzając niespotykane w ubiegłych latach perspektywy rozwojowe tej podstawowej gałęzi przemysłu narodowego.

Perspektywy te w porównaniu z formami i warunkami produkcji Chorzowa w ustroju kapitalistycznym, które doprowadziły do zatrzymania rozwoju Zakładów i obniżyły tak niewielki w Polsce przedwojennej potencjał przemysłu syntezy chemicznej, dają się określić w sposób następujący.

a) Przed Zakładami Chorzowskimi i przed całym przemysłem syntezy nawozów sztucznych z powietrza otwarta została praktycznie nieograniczona możliwość wyzyskiwania istniejących mocy produkcyjnych i inwestowania nowych mocy zgodnie z narodowym 6-letnim planem gospodarczym i następnymi planami opartymi o planową politykę Partii i Rządu, zmierzającą do likwidacji zacofania w rolnictwie, między innymi drogą podniesienia plonów z hektara przez znaczne zwiększenie konsumpcji azotu własnej polskiej produkcji.

W roku 1955 zgodnie z planem 6-letnim przewidziany jest wysiew nawozów azotowych w ilości około 10 kg N związanego na 1 ha użytków rolnych oraz całkowita likwidacja importu nawozów. W roku 1960 planowany wysiew wyniesie 20 kg N związanego na 1 ha użytków rolnych oraz przewiduje się całkowitą likwidację importu nawozów. Średni wysiew przed wojną wynosił 0,6 kg N związanego na 1 ha.

b) Konsekwentnie realizowany ogólnonarodowy wysiłek podniesienia techniki uprawy gleby dla Zakładów Chorzowskich i całego potężnie inwestowanego przemysłu syntezy nawozów sztucznych z powietrza oznacza w perspektywie stałą tendencję wzrostu konsumpcji azotu w kraju powyżej zainstalowanych mocy produkcyjnych.

Taka sytuacja rozwojowa jest wysoce korzystna dla rozwoju narodowego przemysłu i przesądza generalnie również na przyszłość rentowność produkcji opartej w całości na surowcach krajowych.

c) Dzięki traktatowi przyjaźni z ZSRR z dnia 21.4.1945 oraz traktatom z krajami demokracji ludowej, a także skutkiem rozwoju własnego narodowego ciężkiego przemysłu maszynowego, elektrotechnicznego i budowy aparatury chemicznej mamy zabezpieczone zaplecze techniczne dla realizacji projektowanych inwestycji w przeciwieństwie do okresu przedwojennego, kiedy to kapitał niemiecki utrudniał dostawy urządzeń produkcyjnych i artykułów technicznych nie wyrabianych w kraju, np. aparatura chemiczna ciągu amoniakalnego, pompy i silniki o dużej mocy, elektrody węglowe itp.

W wyniku tych nowych stosunków gospodarczych rozwój Zakładów Chorzowskich za ubiegłe dziesięciolecie kształtował się w porównaniu z rekordowym rokiem produkcji w okresie przedwojennym (1929 r.) w sposób podany w tabeli 7.

Tabela 7. Produkcja azotu związanego w latach 1945—1955 w procentach (wysokość produkcji w r. 1929 przyjęto za 100)

Rok	Produkcja azotu związanego w azotniaku	Produkcja azotu związanego w amoniaku	Głobalna produkcja azotu związanego
1945	47,5	52,5	48,0
1946	62,5	37,5	84,0
1947	62,5	37,5	102,0
1948	68,0	32,0	124,0
1949	68,0	32,0	130,0
1950	69,5	30,5	134,0
1951	71,0	29,0	129,5
1952	66,0	34,0	120,0
1953	67,0	33,0	131,5
1954	64,5	35,5	128,0
1955	55,5	44,5	166,0

Oczywiście warunki polityczno-gospodarcze omówione wyżej w punktach (a, b, c) same przez się nie decydują o rozwoju Zakładu i przemysłu; decyduje o tym człowiek i jego stosunek do produkcji.

Możemy śmiało stwierdzić, opierając się na wynikach produkcyjnych, że Zakłady Chorzowskie w woj. stalinogrodzkim posiadają świadomą, zdyscyplinowaną i ofiarną załogę robotniczą, która w realizacji planów produkcyjnych widzi poprawę swojego bytu.

Razem z załogą nadając jej kierunek techniczny stanęli również w ciężkim produkcyjnie roku 1945 pozostali w kraju polscy przedwojenni inżynierowie i technicy. Walka o maksymalne wyzyskanie zdolności produkcyjnych zaniedbanego pod względem remontu Zakładu, połączona z nie zawsze rytmicznymi i o dostatecznej jakości dostawami surowców i materiałów pomocniczych, wykształciła nowy typ kierowników produkcji. Chorzów stał się „kuźnią kadr” dla całego silnie inwestowanego i odbudowującego się przemysłu syntezy.

Z chorzowskiej załogi wywodzą się inżynierowie, którzy w Biprochemie brali udział w projektowaniu i budowie giganta polskiej syntezy Kędzierzyna oraz w ekspertyzach przy odbudowie i uruchomieniu zdewastowanego przez okupanta Zakładu w Tarnowie, który podjął produkcję w roku 1947. Również kwalifikowani robotnicy z Chorzowa delegowani byli i są nadal przy rozruchu dalszych ciągów syntezy w Kędzierzynie.

Chorzów ma także swój wkład myśli inżynierskiej i inwencji robotniczej w projektowanie i uruchomienie w roku 1954

wielkiego pieca karbidowego, pracującego metodą ciągłą w Oświęcimiu. Z kadr inżynierskich Chorzowa wyodrębnił się w roku 1952 Oddział Instytutu Syntezy Chemicznej rozwiązujący w laboratoriach badawczych skomplikowane problemy produkcyjne. Rozwinął np. produkcję aldehydu octowego i octanu etylu, opracowuje się sposoby ulepszenia katalizatora do syntezy NH_3 i zmniejszenia zużycia cennych elektrod oraz innych podstawowych surowców. Również w oparciu o kadrę inżynierską Chorzowa wybudowano koło Zakładów i uruchomiono po wyzwoleniu szkołę zawodową i technikum przemysłu chemicznego obliczone łącznie na około 600 słuchaczy i uczniów. Ze szkoły tej wychodzą przygotowani do pracy w przemyśle chemicznym kwalifikowani ślusarze i aparatuwi oraz technicy-chemicy do remontów i normowania.

Oprócz tego inżynierowie chorzowscy zajmują kierownicze stanowiska w administracji przemysłu w Centralnym Zarządzie Przemysłu Syntezy Chemicznej i innych jednostkach oraz w resorcie MPChem., w którym chorzowianinem jest również Podsekretarz Stanu mgr inż. A. Kowalski.

Niezależnie od tego inżynierowie Zakładów wraz z kwalifikowanymi majstrami i robotnikami warsztatów mechanicznych wykonywali dla własnego Zakładu cały szereg prac zaczynając od projektu i dokumentacji, a skończywszy na wykonaniu aparatury i rozruchu, wszystko we własnym zakresie.

Z najważniejszych tego typu osiągnięć trzeba wymienić:

1. Odbudowa i uruchomienie w roku 1946 całkowicie przez Niemców zdewastowanej aparatury przedwojennej instalacji do produkcji HNO_3 metodą ciśnieniową. Niemcy nie eksploatowali tej aparatury ze względu na wysokie zużycie katalizatora platynowego, bardzo trudno dostępnego w okresie blokady wojennej.

2. Budowa w roku 1946/47 nowej instalacji do produkcji KNO_3 niestosowaną przed wojną metodą konwersji z KCl . Montażu i uruchomienie tej instalacji dokonano w rekordowym tempie 6 tygodni. Dzięki temu osiągnięciu zażegnano niebezpieczeństwo ograniczenia produkcji kopalń śląskich, które powstało w skutek odmowy dostaw KNO_3 z Francji.

3. Przebudowa w roku 1948 pieca karbidowego starego na nowy pracujący metodą ciągłą o mocy 8,0 MW. Szczegóły konstrukcyjne pieca spotkały się z uznaniem ekspertów radzieckich; polegały one na oryginalnym rozwiązaniu dopływu prądu do elektrod, umożliwiającym łatwe przesuwanie chomonta po elektrodach.

4. Budowa i uruchomienie w roku 1947 nowej instalacji do produkcji NaNO_2 , co powiększyło możliwości eksportowe.

5. Ciągła rozbudowa generatorowni do produkcji gazu surowego, przy której stosowane są polskiej konstrukcji generatory typu „Chorzów” z oryginalnym, nie spotykanym w literaturze światowej napędem hydraulicznym rusztu.

6. Remont w styczniu 1955 r. wielkiego kompresora tłokowego o wydajności 14.000 m^3 gazu/godz. o mocy 3.200 kW i zdolności produkcyjnej około 2,8 t NH_3 /godz. dostarczonego przez firmę szwajcarską. Przeprowadzenie tego remontu we własnym zakresie umożliwiła przekroczenie planu produkcji w 1955 r. Remontu tego nie chcieli się podjąć fachowcy szwajcarscy przybyli na miejsce wskutek reklamacji dostawy przez zakład.

Oprócz rozbudowy we własnym zakresie w ciągu minionych dziesięciu lat, cykl karbidowy wzmocniony został przez ukończenie w roku 1947 budowy dwóch pieców karbidowych oraz przez postawienie w r. 1949 dużego kompletnego turboagregatu typu BBC.

Cykl syntezy amoniaku i jego dalszej przeróbki został również poważnie zainwestowany i w roku 1955 uruchomiono czwarty kompletny ciąg produkcyjny syntezy, głównie w oparciu o aparaturę produkcji krajowej projektowanej przez Bi-prochem.

Poza tym przygotowano projekty i niektóre instalacje dla dalszej rozbudowy. Również w ostatnim roku planu 6-cioletniego uruchomiono na tym cyklu nową instalację do produkcji HNO_3 metodą ciśnieniową.

Rozwój Zakładów Chorzowskich w ostatnim dziesięcioleciu uwypukla najlepiej porównanie rekordów ilościowych produkcji za ubiegłe czterdzieści lat istnienia fabryki. Przedstawiono to na rys. 2, w którym wysokość produkcji w roku 1929 przyjęto za 100%.

Przy tak znacznej rozbudowie zdolności produkcyjnych Zakłady Chorzowskie w ramach własnego otrzymywanego z Ministerstwa funduszu inwestycyjnego przeznaczyły poważne sumy na inwestycje o charakterze socjalnym, budując i uru-

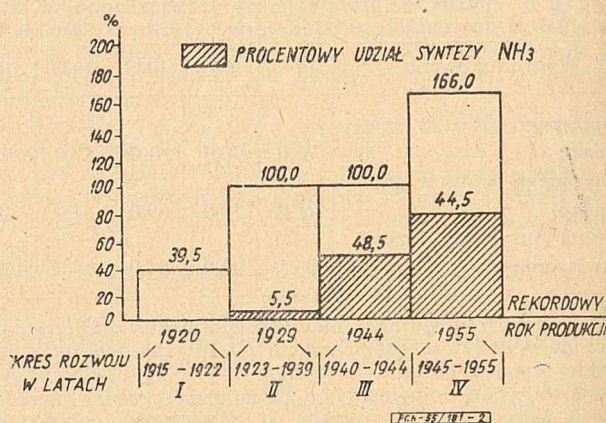
chamiając w ciągu minionego dziesięciolecia stołówkę dla załogi, 2 duże gmachy mieszkalne dla około 60 rodzin, hotele robotnicze w Michałowicach i Dom Młodego Robotnika dla około 600 osób, nowoczesną łaźnię z natryskami, parówką itp., która może obsłużyć 3000 robotników. Wyposażono nowoczesny gabinet rentgenologiczny, dentystyczny itp.

Wokół Zakładu grupuje się cały szereg organizacji, między innymi Koło SNTITChem, Klub Techniki i Racjonalizacji, grupujący racjonalizatorów produkcji, którzy w roku 1954 zgłosili 442 wartościowe pomysły racjonalizatorskie, przynoszące Zakładom Chorzowskim oszczędności rzędu 5.000.000 zł.

Najbliższe perspektywiczne problemy rozwojowe Chorzowa można uschematyzować w sposób następujący:

1. Dalsza rozbudowa syntezy NH_3 i jednostek do produkcji saletrzaku i sztucznej saletry chilijskiej, co w połączeniu z rozbudową i budową nowych zakładów w Polsce powinno w możliwie niedługim czasie ograniczyć mało rentowną z punktu widzenia przemysłu drogę dostarczania azotu glebie poprzez cykl karbidowo-azotniakowy.

Założenia planu 5-letniego, przewidujące udział azotniaku w krajowej puli nawozów sztucznych w roku 1960 w wysokości 9% ogólnego bilansu N, powinny być obniżone przy praktycznej realizacji. Z rozbudową syntezy łączy się także



Rys. 2. Maksymalne roczne ilości azotu związanego wyprodukowanego przez Z.A. im. P. Findera w Chorzowie

problem wykorzystania siarki zawartej w przerabianym koksie i argonu, który występuje w gazie obiegowym syntezy w dość znacznym procencie.

2. Ograniczenie produkcji azotniaku dla celów rolniczych z podniesieniem zawartości N w gotowym produkcie, połączone z inwestowaniem funduszy w nowe oddziały produkcyjne, przerabiające rentownie azotniak na produkty potrzebne w kraju, np. dwucjanodwumid, który jest surowcem wyjściowym do produkcji tworzyw sztucznych melaminowych, lub inne, których budowa chemiczna oparta jest o wiązanie azotu z węglem.

Problem technologiczno-ekonomiczny najrentowniejszego wykorzystania azotniaku, mimo wytyczenia zasadniczego kierunku, jest w dalszym ciągu wdzięcznym polem do pracy dla naukowców z uwagi na celowość dalszego wykorzystania pełnych i dużych zdolności produkcyjnych tego wydziału.

3. Problem oddziały sody i salmiaku, który dojrzewa do decyzji, zatrzymania produkcji względnie zwiększenia inwestycji tego oddziału, co połączone jest z koniecznością wznowienia produkcji wapnamonu z ługów odpadkowych i rozszerzenia zbytu na salmiak.

Za utrzymaniem i rozwinięciem produkcji sody i salmiaku przemawia bezwzględnie fakt, że jesteśmy jedynymi producentami salmiaku w Polsce oraz wykorzystujemy do tej produkcji bez kosztu własnego gazu zawierającego głównie CO_2 i wpuszczane w dużych ilościach w powietrze na stacji absorpcji gazu skonwertowanego w cykl syntezy amoniaku (w dalszej rozbudowie).

W celu wykorzystania tego ogromnego źródła CO_2 inwestuje się rozbudowę produkcji NH_4HCO_3 i można rozwinąć produkcję suchego lodu lub inną.

4. Zagadnienie asortymentów produktów przemysłowych na tle obecnej sytuacji gospodarczej w kraju nie jest specjalnie palącym problemem dla Zakładu, należy jednak podkreślić fakt ograniczenia asortymentów produkcji w porównaniu do lat ubiegłych. Nie produkujemy mianowicie obecnie nawozów mieszanych (jak supertomasyna, supertomasyna azotniakowa),

wapnamonu oraz saletry wapniowej, chlorku amonu sublimowanego i kwasu azotowego chemicznie czystego. Nowych asortymentów produkcji nie rozwinęliśmy.

5. Problemy karbidowni w obecnym cyklu azotniakowym polegają w pierwszym rzędzie na technologiczno-ekonomicznym uregulowaniu optymalnej procentowości karbidu, przy której wydajność prądowa jest najwyższa i która daje karbid azotujący się po zmieleniu z dostateczną wydajnością. Wydajność prądowa w dużym stopniu zależy od procentowego udziału półkoks w surowcu węglonośnym i od jego jakości.

Należy poza tym zainwestować fundusze na karbidowni w celu modernizacji pieców, między innymi w urządzenia do automatycznego przerzutu faz oraz na watomierze fazowe, co powinno poprawić wydajność pieców karbidowych i polepszyć znacznie coś, którego wartość najczęściej osiągnięta leży poniżej 80, przez co zakład narażony być może na poważne przekroczenia kosztów w związku z zarządzeniem PKPG z 1954 r. o nowej tabeli opłat za energię elektryczną. Szybkiego rozwiązania wymaga również odgazowanie pieców.

6. W związku z projektowanym przejściem na ciągach syntety na kompresory o napędzie wyłącznie elektrycznym, należy rozważyć możliwość postawienia odpowiedniej mocy turboagregatu przeciwnaprzężnego dającego odlot rzędu 1,0 — 1,5 atn w celu ekonomicznego zaspokojenia zapotrzebowania pary niskopiętnej na konwersji gazu surowego.

7. Należy ponownie przedyskutować problem obrotu towarowego z rolnictwem nawozami sztucznymi bez opakowania (np. saletrzakiem). Dla Zakładu ma to znaczenie ekonomiczne rzędu około 3,5% kosztu fabrycznego produktu, a w skali ogólnokrajowej zmniejsza zapotrzebowanie na papier, które — biorąc pod uwagę planowane przyrosty mocy produkcyjnych — będzie znacznie wzrastać.

8. Należy wypowiedzieć bezwzględnie walkę o polepszenie wskaźników techniczno-ekonomicznych, w szczególności norm zużycia surowców i materiałów pomocniczych decydujących o technicznym koszcie wytworzenia. Problem ten łączy się jednak z poprawieniem stanu ilościowego i jakościowego kierowniczej kadry technicznej oraz ze zwiększeniem wymagań jakościowych od dostawców surowców. Powołane w tej sprawie na podstawie Uchwały Rządu komisje surowcowe nie dają zadowolających efektów z powodu uszczuplenia i przepracowania kadry technicznej. W tej sprawie oczekujemy również zwiększonej pomocy Instytutu w latach następnych.

9. Należy również zorganizować we własnym zakresie konsekwentną i bezkompromisową walkę o poprawę warunków bezpieczeństwa i higieny pracy na naszym Zakładzie. Stan ten jest u nas nie zadowolający i w ostatnich latach nie ulega poprawie.

Oczekujemy w tej sprawie zainteresowania i pomocy PAN, która ostatnio wyłoniła wielki blisko 600-osobowy zespół naukowców, pracujących nad długofalowym planem Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego. Plan ten po zrealizowaniu ma poprawić między innymi warunki higieny i bezpieczeństwa pracy na zakładach Śląska oraz przeobrazić ogólne warunki zdrowotne całej ludności zamieszkującej największy w Polsce okręg przemysłowy.

Literatura

1. F. Honcamp, *Düngemittel und Düngung*, Berlin 1931
2. H. Grossman, *Kalkstickstoff in Wissenschaft. Technik und Wirtschaft*, Stuttgart 1931
3. B. Waeser, *Die Luftstickstoffindustrie*, Leipzig 1922
4. *Sprawozdania PFZA Chorzów*, 1922/25, 1928, 1929, 1932/33, 1933/34
5. *Sprawozdania i statystyka Zakładu w Chorzowie*, 1945/1955

Zagadnienia typizacji przy projektowaniu laboratoriów

I. Typowy moduł i jego wyposażenie

727.5:389.6

W. Hennel

Budynek laboratoryjny ze względu na specyficzne wymagania całkowicie odbiega od szablonów budowlanych stosowanych do budynków mieszkaniowych, biurowców, hal fabrycznych itp. Chemik wymagający jak najobfitszego i jak najbardziej uniwersalnego wyposażenia w swym laboratorium z reguły napotyka brak zrozumienia w środowisku budowlanym. W ramach projektu wstępnego budynku wymagania chemika są pozornie uwzględniane, gdyż projekt taki albo nie obejmuje instalacji, albo traktuje je nader powierzchownie. Dopiero przy przejściu od projektu wstępnego do opracowania technicznego występują największe trudności i sprzeczności. Wówczas dopiero chemik dowiaduje się, że musi zrezygnować z tych czy innych udogodnień, ponieważ w danym miejscu doprowadzenie instalacji kolidowałoby z podciągami, słupami, lub przewodami wentylacji itp.

Autor w swej praktyce zmuszony jest przedstawiać specyficzne wymagania laboratoriów coraz to innemu zespołowi inżynierów budowlanych w coraz to innym biurze projektowym. Każdy zespół zetknąwszy się z problemami laboratorium rozwiązuje je po swojemu, lepiej lub gorzej, ale w każdym wypadku albo powstaje konieczność zrezygnowania z tych czy innych życzeń chemika, albo wzrastają trudności przyszłych wykonawców budynku przez różne komplikacje w rozwiązaniu.

Dziś buduje się w kraju tak wiele laboratoriów i tak wiele popełnia się przy tym błędów, że konieczne jest radykalne przezwyciężenie podstawowych trudności przez opracowanie rozwiązania ogólnego, możliwie uniwersalnego, które ułatwi dalsze projektowanie konkretnych obiektów laboratoryjnych. Autor od dawna podjął tę pracę i prowadził ją obok projektowania różnych laboratoriów przemysłowych. W stanie obecnym dała ona już konkretne wyniki, które pozwalają na zaproponowanie pewnego rozwiązania do przyjęcia jako typowe.

Praca składa się z dwóch części. Pierwsza część obejmuje opracowanie typowego modułu laboratoryjnego pod kątem widzenia chemika i jest treścią niniejszego artykułu. Druga, stanowiąca treść następnego artykułu^{*)}, omawia rozwiązanie

budowlano-instalacyjne, oparte na części pierwszej jako na założeniach. Zarówno wymagania jak i rozwiązania omawiane w tych artykułach są dostosowane do warunków współczesnego budownictwa szybkiego i oszczędnego z tworzyw dostępnych w kraju i dotyczą laboratoriów różnych gałęzi przemysłu, lecz nie laboratoriów dydaktycznych.

Typizacja modułu laboratoryjnego

Zamiast zrezygnować z wymagań chemika w celu ułatwienia rozwiązania budowlanego, można cel ten osiągnąć przez właściwe uporządkowanie tych wymagań. Jest to droga do typizacji. Z reguły nie może być mowy o typizacji laboratoriów w całości, gdyż różnorodność zadań wymaga różnorodności rozwiązań. Jednakże możliwe jest opracowanie typowej jednostki elementarnej, z której składają się laboratoria nawet znacznie różniące się od siebie wielkością i zadaniami. Jednostka taka nazywa się modułem.

W pracy J. Minczewskiego i K. Tuszyńskiego¹⁾ podana jest doskonała definicja pojęcia modułu laboratoryjnego.

Cechami modułu laboratoryjnego są przede wszystkim jego wymiary oraz jakość, ilość i lokalizacja jego wyposażenia, jak również sposób jego wykończenia. Zmiana jednej cechy, np. wymiaru, czy sposobu ustawienia zasadniczego stołu, wymaga zmiany innych cech. Wzajemne powiązanie cech jest tak wszechstronne i tak skomplikowane, że trudno ustalić, które tu są „zmienne niezależne”. Stąd wynika trudność metodyczna: o „co” należy zacząć rozmawianie mające doprowadzić do kolejnego ustalenia wszystkich cech. Z praktyki w projektowaniu laboratoriów wynika, że należy zacząć od kwestii podłogi.

W dawnych laboratoriach z reguły prowadzono wszelkie przewody w kanałach podłogowych. Takie rozwiązanie jest najprostsze, albowiem wystarczy umieścić między stropem a nawierzchnią podłogi warstwę wypełnienia, np. 30 cm trocino-betonu, aby umożliwić prowadzenie kanałów instalacyjnych we wszystkich miejscach i kierunkach. Jednakże kanały te są zawsze zbiornikiem nieczystości. Zanieczyszczenie ich rtecą powoduje stałe zatrucie atmosfery laboratorium parami rtecą. Defekt rurociągu zauważa się dopiero po upływie dłuższego czasu, gdy powstaną szkody wtórne, np. skorodowanie innych rur, lub przeniknięcie kwaśnych cieczy przez strop.

^{*)} Artykuł „Zagadnienia typizacji przy projektowaniu laboratoriów II — Typowy moduł w rozwiązaniu budowlano-instalacyjnym” ukaze się w jednym z następnych zeszytów.

Przy intensywnej i planowej wentylacji kanały podłogowe powodują liczne niespodzianki, np. dobrze znane jest przenikanie wyziewów z sąsiednich pracowni przez te kanały. Kanały są nieestetyczne i utrudniają chodzenie, bo nigdy nie udaje się ich całkowicie ukryć w podłodze. Jeśli do tych wad dodać jeszcze możliwości inwazji szczurów, którą autor przeżywał w pewnym laboratorium, ocena tego rozwiązania wypada całkowicie ujemnie. Czyste i praktyczne rozwiązanie nowoczesnego laboratorium wymaga, aby podłogę stanowiła szczelna płyta betonowa jednolita w całym pomieszczeniu pokryta gładką powierzchnią, jak ksyolit, linoleum, guma, płytki ceramiczne, klepki dębowe itp. zależnie od zastosowania danego pomieszczenia. Przyjęcie tego postulatu rozszerza zastosowanie modułu laboratoryjnego również do pracowni wymagających jałowości (bakteriologia, biochemia, mykologia itp.).

Odrzucenie możliwości stosowania kanałów podłogowych zmusza do prowadzenia przewodów w stropie lub pod stropem z tym, że przenikają one strop pod stołami i są w podłodze uszczelnione. Aby taką sieć zaprojektować należy z góry ustalić, gdzie mają znajdować się wyjścia instalacji z podłogi. Aby przy tym sieć tę możliwie uprościć, należy stoły laboratoryjne obsługiwać jak najmniejszą ilością punktów wyjścia instalacji. Wymaga to ustalenia z góry lokalizacji stołów i szaf wyciągowych, która ma być jednakowa we wszystkich pomieszczeniach.

Istnieją dwa możliwe kierunki ustawiania stołów; wzdłuż budynku i w poprzek. Ustawienie poprzeczne zapewnia lepsze światło na całej powierzchni stołu. Jeżeli istnieje ściana poprzeczna stoły stoją przy niej, jeżeli jej nie ma — stoły poprzeczne służą do pracy z obu stron. Układ ten można przyjąć jako najlepszy i pozostaje tylko do rozstrzygnięcia, czy stoły takie mają być dostępne z pozostałych dwóch stron szczytowych. Tak zwane stoły wyspowe są bezsprzecznie bardzo korzystne, ale ekonomia miejsca wyrażająca się stosunkiem powierzchni stołów do całkowitej powierzchni podłogi dyktuje, aby jeden koniec stołu przedłużyć aż do ściany i z „wyspy” uczynić „półwysp”. Oparcie stołu szczytem o ścianę okienną jest korzystniejsze niż oparcie go o ścianę korytarzową z następujących względów. W pierwszym wypadku wolna przestrzeń komunikacyjna znajduje się tuż przy wejściu z korytarza, a w drugim wypada ona po stronie okiennej, wobec czego dostanie się do niej z korytarza wymaga przejścia przez ciasną przestrzeń między stołami. W pierwszym wypadku stoły są bliżej okna i korzystają z lepszego światła. Ponadto w pierwszym wypadku rezerwuje się miejsce na szafy wyciągowe przy ścianie korytarzowej, w której najłatwiej można umieścić przewody wyciągowe. Jedyna zaleta oparcia stołów o ścianę korytarzową polega na łatwości doprowadzenia instalacji wprost z tej ściany. Zaleta ta nie równo waży wad. Jednakże, jeżeli się odsunie stoły od ściany korytarzowej, należy znaleźć właściwy sposób doprowadzenia do nich instalacji od tej ściany. O lokalizacji szaf wyciągowych przesądza ich budowa. Jeżeli przyjąć szafy wyciągowe opisane w jednym z poprzednich artykułów²⁾ zwane tam wysokimi, należy je oprzeć o ścianę wyciągową, tj. o ścianę prowadzącą przewody pionowe. Rolę tę, jak już zaznaczono, najłatwiej powierzyć można ścianie korytarzowej.

Wszelkie dalsze cechy modułu laboratoryjnego można wydedukować w podobny sposób, a mianowicie dyskutując różne teoretyczne możliwości rozwiązania. Np. kwestię gdzie umieścić drzwi w ścianie korytarzowej przesądza bezpieczeństwo pracy. Wbrew ogólnie przyjętemu w biurach łączeniu sąsiednich pokoi przy ścianie korytarzowej, które jest bardzo wygodne, laboratorium należy łączyć drzwiami umieszczonymi bliżej okien. W razie powstania niebezpieczeństwa (np. płomień rozlanego benzenu) po stronie korytarza pożądana jest możliwość ucieczki do sąsiedniego pomieszczenia z przeciwnej strony tj. przy oknie.

Po ustaleniu głównych cech jakościowych modułu laboratoryjnego można ustalić jego wymiary, rozpatrując pracownię jednomodulową. Szerokość modułu wynika z konieczności pomieszczenia przy ścianie korytarzowej szafy wyciągowej oraz utworzenia drzwi w tej ścianie. Zważywszy, iż ściana korytarzowa zawierająca wszelkie pionowe nie może być nośna, należy liczyć się z tym, że posiada ona słupy.

słup	poniżej 0,50 m
szafa wyciągowa	około 2,00 m
drzwi z futrynami	powyżej 1,00 m

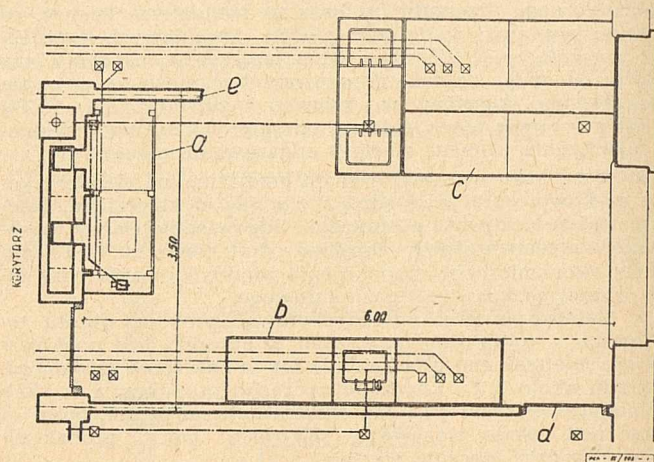
Razem około 3,50 m

Do tej samej liczby można dojść inną drogą: wzdłuż ścian działowych mają stać stoły, a między nimi ma być dość miej-

scia do przejścia nawet wówczas, gdy przy obu stołach siedzą pracownicy.

suma szerokości obu stołów	około 1,40 m
wolna przestrzeń	„ 1,98 m
ściana działowa	„ 0,12 m
Razem około 3,50 m	

Głębokość modułu wyraża się długością stołu plus wolne miejsce, plus szerokość szafy wyciągowej. Szerokość szafy wyciągowej, jak również szerokość miejsca przy niej niezbędnej do pracy można uważać za wielkości stałe, natomiast



Rys. 1. Typowy moduł laboratoryjny: a — szafa wyciągowa, b — stół przyścienny, c — stół dwustronny ustawiany jeżeli nie ma ściany działowej, d — drzwi do sąsiedniego modułu, e — ściana działowa narysowana częściowo dla zaznaczenia, że może przebiegać w tym miejscu

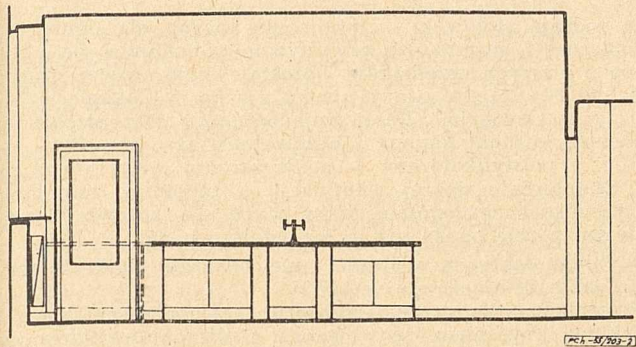
długość stołu zależy od głębokości modułu. Stąd wniosek: stosunek powierzchni stołu do powierzchni całej podłogi jest tym korzystniejszy im większa jest głębokość pomieszczenia. Głębokość tę ogranicza zasięg światła dziennego i ekonomiczna rozpiętość stropu. Drogą kompromisu wybrano głębokość 6,00 w świetle. Tak przemyślany moduł o wymiarach 3,50 × 6,00 może stanowić komórkę elementarną przeciętnego laboratorium. Pojedynczy moduł ograniczony ścianami działowymi stanowi pracownię jednomodulową. Szereg modułów nie rozdzielonych ścianami stanowi większe pracownię. W większych pracowniach płaszczyzna dzieląca sąsiednie moduły przechodzi w połowie stołu dwustronnego; ilustruje to rys. 1. Wysokość pomieszczeń laboratoryjnych zależy od tego, czy większość ich stanowi duże sale, czy też pomieszczenia jednomodulowe, w każdym razie nie może być niższa niż 3,30.

Instalacje w typowym module

Wyjście instalacji z podłogi w celu obsługi stołów laboratoryjnych ustawionych w sposób opisany potrzebne jest w każdym module tylko w bliskości jego granicy poprzecznej. Gdy tam jest ściana działowa, instalacje wychodzą pod stołem przyściennym oraz mogą być przeprowadzone na drugą stronę ściany do obsługi stołu stojącego pod ścianą w sąsiednim module. Gdy ściany działowej nie ma, wychodzą one pod stołem dwustronnym, którego połowa jest w jednym module, połowa w drugim. Aby wyjścia instalacji ustalić jednoznacznie, wystarczy wobec tego wyznaczyć drugi parametr, tj. odległość od ściany okiennej. Odległość ta winna być większa niż odciinek rezerwowany na drzwi w ścianie działowej. Wyjście instalacji dla obsługi wyciągów może być umieszczone w tej samej płaszczyźnie poprzecznej tuż przy ścianie korytarzowej. W ten sposób typizacja modułu wprowadza ogromne uproszczenie w założeniach do zaprojektowania sieci instalacyjnej. Zamiast indywidualizowania potrzeb poszczególnych pomieszczeń laboratoryjnych wystarczy dla każdego modułu i dla każdego doprowadzonego medium przewidzieć tylko jedną rurę przebiegającą w kierunku poprzecznym, sięgającą od korytarza na określoną odległość, posiadającą w określonym miejscu odgałęzienie dla szafy wyciągowej i leżącą w bliskości granicy dwóch modułów. Jeżeli ilość rurociągów jest znaczna można je prowadzić po obu stronach granicy modułu, np. można wszelkie doprowadzenia umieścić po jednej stronie, a rurę ściekową po drugiej stronie płaszczyzny granicznej, jak to pokazano na rys. 1.

Typowe wyposażenie modułu

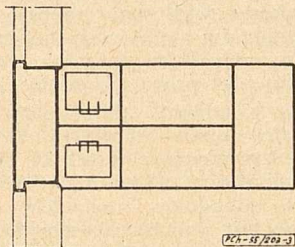
Wyposażenie typowego modułu składającego się z szaf wyciągowych i stołów może być dowolne. Potrzebny jest jeden typ stołu przysięnnego w dwóch odmianach, jak odbicia w lustrze, przewidzianych na dwie ściany działowe i jeden



Rys. 2. Ściana działowa w typowym module

typ stołu dwustronnego. Przy projektowaniu wielu laboratoriów o rozmaitych zadaniach wynikła potrzeba opracowania wielu dalszych odmian tych stołów do specjalnych celów.

Umieszczenie instalacji na stole zapewnia wygodę pracy, ale zarazem unieruchamia dany stół, a przez to uszczywnia



Rys. 3. Stół dwustronny. Układ odmienny niż na rys. 1

umeblowanie laboratoriów. Pożądana jest możliwość łatwego usuwania stołów. Przez usunięcie stołu zyskuje się miejsce na ustawienie specjalnej aparatury albo innego stołu o specjalnym zastosowaniu.

W laboratoriach analitycznych może to mieć mniejsze znaczenie, ale jest konieczne w pracowniach preparatywnych,

instalacji korzystać musi za pomocą węża gumowego z boku, tj. z sąsiedniego stołu zlewowego. W przypadku stołów dwustronnych można je również złożyć ze stołów zlewowych zawierających wszelką instalację oraz stołów przestawnych albo można między stołami przestawnymi umieścić półeczki z instalacją. Rozwiązania te przedstawiają załączone rysunki.

Na rys. 2 przedstawiono ścianę działową, czyli ścianę poprzeczną dzielącą dwie sąsiednie pracownie. Przy ścianie stoi zespół stołów złożony ze stołów przestawnych i stołu zlewowego. W ścianie tej mogą być drzwi łączące dwie pracownie. Drzwi zostały narysowane linią ciągłą; zaś stół, który stawiamy gdy nie ma drzwi — linią przerywaną.

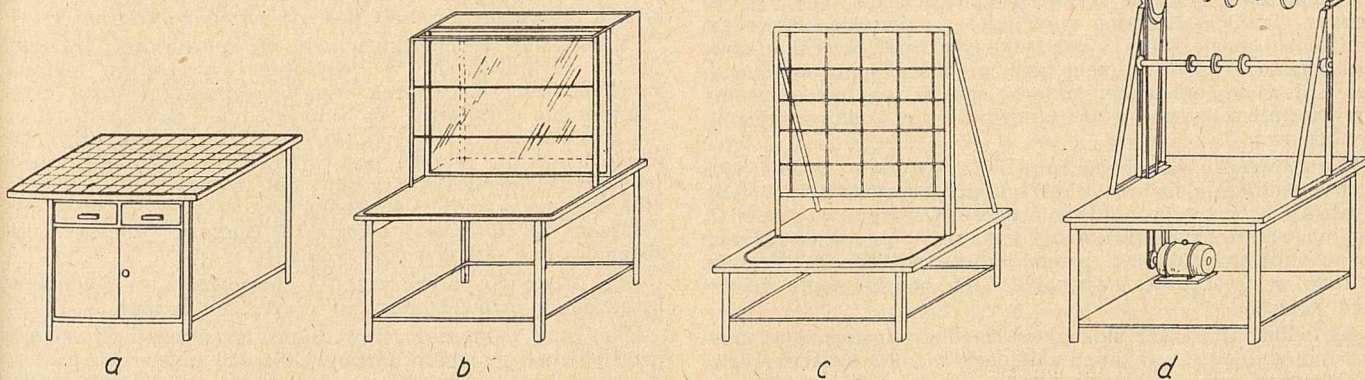
Stół dwustronny przedstawiony na rys. 1 w miejscu, w którym nie ma ściany działowej, składa się z czterech stołów roboczych z szafkami przystawionych do nieruchomego stołu zaopatrzonego w dwa zlewy oraz posiadającego deskę instalacyjną z półką. Nad zlewami przewiduje się półeczkę do ustawienia wody destylowanej, ewentualnie roztworów mianowanych. Tego rodzaju stoły nadają się do wszelkich pracowni analitycznych oraz do pracowni preparatywnych w małej skali. W pracowniach, w których przewiduje się pracę w skali wielkolaboratoryjnej i ćwierćtechnicznej, umeblowanie powinno być bardziej elastyczne. W tym celu przewiduje się układ nieco różny, przedstawiony na rys. 3.

Zespół stołów dwustronny posiada dwa zlewy i pełne wyposażenie w armaturę tuż przy ścianie. Po usunięciu stołów roboczych uzyskuje się wolną przestrzeń w środku pokoju na ustawienie aparatury specjalnej, która może być dołączona do wychodzących z podłogi instalacji lub może korzystać z instalacji na stołach zlewowych.

Stoły dostosowane do zadań specjalnych winny mieć te same wymiary zasadnicze co zwykłe stoły przestawne, aby można je było wymieniać. Przy projektowaniu laboratorium można z góry przewidzieć pewną ilość stołów specjalnych z małym zapasem w celu wymiany w miarę potrzeby. Na rys. 4 przedstawione są stoły przestawne: zwykły oraz szereg specjalnych. Wszystkie te stoły należą do zespołu opracowanego dla Biprochemu.

Zakończenie

Przedstawiony tu opis typowego modułu laboratoryjnego zawiera w skrócie zadanie, które stawia chemik projektujący laboratorium współpracującemu z nim zespołowi innych specjalistów. Zadanie polega na obsłudze stołów instalacjami przy równoczesnym zapewnieniu wentylacji ogólnej i szaf wyciągowych. Dzięki uporządkowaniu i zlokalizowaniu poszczególnych wymagań, zadanie to jest uproszczone i posiada jedno rozwiązanie dla wszystkich modułów danego budynku



Rys. 4. Stoły przestawne: a — zwykły element (prawy) stołu laboratoryjnego, który można zastąpić dowolnym stołem specjalnym, jak np. b — stół do miareczkowania z pionową szybą mleczną i świetłówkami, c — kratownica, d — stół z transmisją do mieszadeł

zwłaszcza przeznaczonych do prac w skali wielkolaboratoryjnej i ćwierćtechnicznej. Ażeby pogodzić wygodę pracy z przestawnością stołów należy je podzielić na nieruchome zaopatrzone w zlewy i wszelkie instalacje oraz przestawne bez instalacji. Aby zapewnić dołączenie stołów przestawnych do instalacji, można by stosować półeczki instalacyjne wzdłuż ścian, jak to opisano w jednym z poprzednich artykułów³⁾, albo też można poprowadzić po ścianie poziomą rurę gazową, a wszelkie inne instalacje skoncentrować na pobliskich stołach zlewowych. W takim układzie pracownik pracujący przy stole przestawnym ma na wprost miejsca pracy gaz, a z innych

laboratoryjnego. Następny artykuł podaje rozwiązanie tego zadania w konstrukcji budynku i układzie instalacji.

Autor wyraża podziękowanie mgr inż. arch. Tadeuszowi Pisiewiczowi za wykonanie rysunków do tego artykułu.

Otrzymano 6.V.55

Literatura

1. J. Minczewski, K. Tuszyński, *Przem. Chem.* **7(29)**, 676 (1951)
2. W. Hennel, *Przem. Chem.* **10(34)**, 321 (1954)
3. W. Hennel, *Przem. Chem.* **7(29)**, 83 (1951)
4. *Architecture d' Aujourd'hui*, (1949) nr 26, 22

Z pobytu na praktyce w NRD

W. Dahlig

679.574.125.1(43)

Treścią niniejszego artykułu są nie wrażenia lecz krytyczny przegląd wiadomości zdobytych przeze mnie w czasie jednomiesięcznej praktyki odbytej w NRD, jak również uwagi dotyczące charakteru i celowości tego rodzaju współpracy z krajami demokracji ludowej.

Praktyka moja dotyczyła chemii i technologii tworzyw sztucznych. Bezpośrednim celem mojego wyjazdu miało być zapoznanie się z pracą Instytutu Organicznej Chemii Przemysłowej w Magdeburgu. W czasie poprzedzającego mój wyjazd do NRD pobytu tam dyrektora Instytutu Tworzyw Sztucznych mgr Wajnryba kierownik tej placówki wyraził chęć współpracy z nami w dziedzinie tworzyw sztucznych.

Niezależnie od tej koncepcji organizowany był wyjazd 10-osobowej grupy złożonej wyłącznie z pracowników przemysłu tworzyw dla zapoznania się z technologią i organizacją pracy w odpowiednich fabrykach w NRD, a przede wszystkim z przetwórstwem polichloru winylu.

Były to pierwsze kroki w nawiązaniu współpracy z NRD w dziedzinie tworzyw. Pominę tutaj zagadnienia organizacyjne wyjazdów, a więc skład osobowy, tematykę i plany pobytu. Sprawy te są treścią wniosków zamieszczonych na końcu artykułu. Uważam natomiast za konieczne omówienie kilku problemów. Moja praktyka miała odmienny charakter od poprzednich wyjazdów naszych przedstawicieli: mianowicie dotychczas zwiedzali fabryki i instytucje naukowe kierownicy naszego życia przemysłowego i zazwyczaj po pobieżnym z braku czasu zapoznaniu się z obiektem wizyta kończyła się oficjalnym protokołem i ewentualnymi wskazówkami dotyczącymi dalszej współpracy. Praktyka moja miała wyglądać zupełnie inaczej. W Dziale Tworzyw w Bitterfeld byłem pierwszym Polakiem, który systematycznie zapoznawał się z przebiegiem produkcji, mając bezpośredni i wyłączny kontakt z ludźmi fabryki a nie urzędowymi osobami działającymi w myśl opracowanego programu współpracy z zagranicą. Jak wyglądało to zwiedzanie? Na skutek całkowitej swobody przy układaniu programu, po formalnym oprowadzeniu mnie przez kierownika danego oddziału pozostawałem w stałym kontakcie z majstrami, technikami i robotnikami.

Cyfry związane z cyklem produkcji, szczegóły dotyczące obsługi aparatów i maszyn, dziesiątki drobnych informacji i wskazówek uzyskać można było z reguły wyłącznie od personelu bezpośrednio związanego z produkcją. Z wielką satysfakcją stwierdzam, iż stosunek tych ludzi do mnie był bez zarzutu. Traktowali mnie uprzejmie, z sympatią. Dowodem tego niech będzie fakt, że nie tylko życzliwie, lecz dokładnie zapoznawany byłem z przebiegiem produkcji i planami instytutów, a wiele informacji, jakie w sposób zupełnie naturalny otrzymywałem, byłyby u nas z pewnością w kolizji z tajemnicą służbową.

Z wypowiedzi niektórych pracowników lepiej zorientowanych w całokształcie stosunków między naszymi krajami wynikało, że rozumieją oni konieczność współpracy gospodarczej np. w dziedzinie udzielania fachowej pomocy w zakresie opanowania produkcji i przetwórstwa polichloru winylu, którego w najbliższym czasie NRD nie będzie mogła dostarczać Polsce.

Jak widać charakter stosunków między państwami od podstaw się zmienił. O ważnych zmianach w NRD świadczyć może również nowe ustosunkowanie się do człowieka pracy. W zakładach produkcyjnych dominuje dbałość o ułatwienie pracy robotnikom, do zmniejszenia do minimum wysiłku fizycznego przy równoczesnym osiągnięciu jak najlepszych rezultatów. Większość urządzeń upraszczających pracę fizyczną cechuje prostota. Wymienię choćby zainstalowany przy walcach dodatkowy wałek utrzymujący gorącą i ciężką „kulkę” przerabianego polichloru winylu, którą dotychczas musiał robotnik podtrzymywać rękoma. Nieco bardziej skomplikowana jest instalacja do pneumatycznego zasilania walców pastą z polichloru winylu.

Do pełniejszego obrazu stosunków panujących w dzisiejszych demokratycznych Niemczech należy jednak dorzucić kilka uwag krytycznych.

Urządzenia socjalne nie wszędzie są należycie zorganizowane: w Elektrochemicznym Kombinate „Bitterfeld” istnieją

dwa rodzaje stołówek — luksusowe kasyno dla inteligencji technicznej i stosunkowo prymitywna jadalnia dla robotników i niższych urzędników. Pozostaje to w rażącej sprzeczności ze zwyczajami panującymi u nas np. w Zakładach Chemicznych „Oświecim”. Dalej niejednokrotnie stwierdzałem nie najlepsze warunki higieny i bezpieczeństwa pracy. Przy pracy np. z plastyfikatorami w podwyższonej temperaturze nie ma dostatecznie dobrej wentylacji, a robotnicy zatrudnieni w warunkach szczególnie szkodliwych dla zdrowia dostają mniejsze porcje mleka niż to ma miejsce u nas.

Wybrane fakty są nieliczne i nie zacierają istotnych przesłan jakiegoś dokonania się w NRD.

Przechodząc do systematycznego przeglądu zwiedzanych obiektów, wyjaśniam, że w trakcie realizacji projektów wyjazdu polskiej delegacji wieloosobowa grupa naszych specjalistów zmniejszała się do trzech osób (dwie z Zakładów Przemysłu Tworzyw Sztucznych z Wąbrzeźna i jedna z Pustkowa). Kierownictwo tej nielicznej grupy powierzono mnie. Z tych też względów wspomnę także o zakładach przemysłowych zwiedzanych przez moich kolegów.

Z natury rzeczy opisowy przegląd musi być bardzo pobieżny. Podam jedynie ogólną charakterystykę obiektów pomijając nawet dokładniejsze wyliczenie rodzajów produkcji oraz mniej ważnych problemów naukowo-technicznych *). Uwzględnione będą przede wszystkim aktualne dla nas produkcje przemysłowe, jak również prace i organizacja instytutów.

Elektrochemiczny Kombinat „Bitterfeld”, który wszyscy zwiedziliśmy, jest to dawna fabryka L. G. Metali Lekkich. Oddział Tworzyw Sztucznych powstał 20 lat temu. Obecnie po częściowym demontażu i oddaniu pod zarząd NRD (3 lata temu) jest w trakcie odbudowy i rozbudowy. Jedynym surowcem produkowanym jest polichlorek winylu przerabiany częściowo na chlorowany polichlorek, częściowo na winidur, igelit i pastę.

Chlorek winylu polimeryzowany jest metodą periodyczną w autoklawach poziomych, obrotowych. Jako emulgator stosowany jest mersolan, jako katalizator — woda utleniona. Proces prowadzi się do określonej gęstości mleczka i w zasadzie pracuje się do spadku ciśnienia tzn. do całkowitego przeobrażenia monomeru. Po ochłodzeniu mleczko spuszcza się z poszczególnych szarż i reaktorów do wspólnego zbiornika, skąd po dodaniu sody jest tłoczony do dyszowej suszarni o dużych rozmiarach. Tak prowadzony proces daje dobre wyniki, a otrzymany produkt posiada pożądane własności.

Chlorowanie polichloru winylu prowadzone jest także sposobem periodycznym w reaktorach wyłożonych kamionką kwasoodporną. Polichlorek winylu rozpuszcza się w czterochloroetanie i chloruje do odpowiedniej zawartości chloru. Produkt reakcji z zimnego roztworu wytrąca się przez dolewanie metanolu. Metoda jest całkowicie opanowana, wymaga jednak dużego doświadczenia. Chlorowany polichlorek dokładnie przemylany jest metanolem na nucz z mieszałem i suszony w obrotowej próżniowej suszarni. Rozpuszczalniki regenerowane są z wysoką wydajnością.

Oba działy tj. polimeryzacji i chlorowania są nowoczesnie urządzone i przewidziany jest dalszy ich rozwój.

Odmienny charakter mają działy termiczno-mechanicznego przetwórstwa polichloru winylu. Przede wszystkim park maszynowy jest częściowo przestarzały, a poszczególne maszyny nie zawsze instalowane są tak, jak tego wymagają procesy technologiczne. Zasadniczą tego przyczyną są trudności w prawidłowym wyposażeniu fabryki. Produkcja jest typowo użytkowa tzn. przy całkowicie opanowanej technice pracy otrzymywane są wyroby aktualnie potrzebne. Z uwagi na przeznaczenie wyrobów rozróżnić można wytwórnie półproduktów, a więc folii, prętów, taśm, płyt i pasty oraz wytwórnie produktów użytkowych przemysłowych jak zawory, rynnny, filtry itp., jak również i przedmiotów codziennego użytku (paski, obrusy, pudełka itp.). Zakres przetwórstwa jest więc szeroki i obejmuje produkcję nieplastyfikowanego polichloru (winidur) i plastyfikowanego (igelit, pasty). Przedmioty twarde

*) Sprawozdanie składające się z 50 stron maszynopisu i 15 całostronicowych schematów oraz kolekcji próbek znajduje się w Zarządzie Przemysłu Tworzyw Sztucznych w Gliwicach.

produkowane są z gatunków polichloru winylu o niższym ciężarze cząsteczkowym niż wyroby z polichloru plastifikowanego. Na uwagę zasługuje produkcja płyt winidurowych przez sprasowanie kilku czy kilkunastu cienkich kalandrowanych folii. Rury winidurowe o średnicy do 160 mm wyciskane są metodą periodyczną. Różnorodne przedmioty, głównie pudełka, formowane są metodą niskociśnieniową z cienkiej folii winidurowej. Z igelitu poza produkcją ogólnie znaną otrzymuje się i to w dużych ilościach chodniki beztkaniowe. Są one tanie i wygodne w użyciu. Produkcja ich nie wymaga kosztownych inwestycji, a podstawowym surowcem jest odpadkowy polichlorek winylu. Estetyczne są obrusy drukowane, zwłaszcza z wyciskaniem różnokierunkowym deseniem.

Pastę z polichloru winylu sporządza się do produkcji wyrobów maczanych i innych. Cenniejsze gatunki pasty wymagają dokładnego odgazowania, co wykonywane jest przy pomocy niskiego ciśnienia rzędu 1 mm Hg. Z tą dziedziną ściśle związana jest produkcja tub kosmetycznych, z którą to mieli możliwość zaznajomić się moi koledzy z Wąbrzeźna w Leo-Werke w Dreźnie. Sprawa ta jest dla nas bardzo aktualna, a pomoc NRD w tym przypadku jest szczególnie cenna.

Z produkcji przemysłowej zapoznałem się jeszcze z wytwórniami hawegu w Altglinicke na przedmieściu Berlina. Jest to nieduża fabryka produkująca kwaso- i ługoodporne tworzywo o różnorodnym zastosowaniu. Zasadniczymi surowcami do produkcji hawegu jest żywica fenolowa lub krezolowa i kwasoodporny wypełniacz — azbest lub mielony kwarc. Wyrabiane są trzy rodzaje hawegu: do budowy aparatury, do wykładania aparatury oraz do łączenia kamionki kwasoodpornej. Utwierdzenie z reguły przeprowadza się w piecu ciśnieniowym przy zastosowaniu powietrza obiegowego. Produkcja kształtek i części aparatury nie jest zmechanizowana. Technika formowania jest trudna i wymaga dużego doświadczenia. Całość zagadnienia produkcji, a zwłaszcza przetwórstwa hawegu, jest sprawą raczej mechaników niż chemików. Dowodem tego może być fakt, że fabryka ta nie jest w resorcie chemii.

Z placówek naukowo-badawczych zwiedziłem Centralny Instytut Organicznej Chemii Przemysłowej w Lipsku i jego oddział Tworzyw Sztucznych w Magdeburgu. Instytut w Lipsku zajmuje się badaniami fizykochemicznymi z zakresu technologii organicznej, a więc z dziedziny pokrewnej szkole prof. Świętosławskiego^{*)}. Zadnych prac związanych z chemią czy technologią tworzyw Instytut nie prowadzi i dlatego też zapoznałem się jedynie z technicznym wyposażeniem uruchomionej części Instytutu oraz planami dalszej jego rozbudowy. Instytut powstał stosunkowo niedawno i zajmuje na razie niewielką przestrzeń roboczą. Ze względu na stałe postępującą rozbudowę nie jest jeszcze dostatecznie zorganizowany. Mimo to biorąc pod uwagę jedynie wykończone fragmenty Instytutu, a mianowicie kilka sal laboratoryjnych o kilkunastu stanowiskach do pracy, kilkusobowe pokoje do prac w skali wielkolaboratoryjnej oraz pokoje do prac pomiarowych czy indywidualnych, można stwierdzić, że Instytut w Lipsku już teraz może być wzorem dla wielu naszych placówek naukowo-badawczych. Idealna czystość, doskonała wentylacja, przestronność, dobre oświetlenie, centralizacja urządzeń techniczno-pomocniczych były pierwszym narzucającym się wrażeniem. Pominę tutaj dziesiątki urządzeń i szczegółów wyposażenia, wspomnę jednak o sprawie dla nas ważnej, mianowicie o warsztatach pomocniczych. Zaczne od szklarskiego. Na pytanie jakie prace i w jakim terminie warsztat wykonuje zamówienia, otrzymałem jasną odpowiedź: „Wykonujemy naprawy i nietypową aparaturę i to bezpośrednio po otrzymaniu zlecenia”. Pełne szafy części szklanych (głównie szlify) i pusty stół z napisem: „zamówienia” — są tego dowodem. Tak samo jest w warsztacie elektrotechnicznym i stolarskim. Natomiast w warsztatach mechanicznych, które mają bardzo dużo zamówień, trzeba czekać na wykonanie pracy nawet kilka dni. O tym dowiedziałem się już od zlecających tj. od chemików prowadzących prace laboratoryjne. Problem więc współpracy laboratoryjno-warsztatowej nie istnieje.

Plany rozwojowe Instytutu przewidują budowę hali technologicznej o różnorodnym przeznaczeniu z całkowitym zabezpieczeniem możliwości prowadzenia prac eksperymentalnych przez równoczesną budowę warsztatów pomocniczych i magazynów z boczną koleją. Budynki są już na ukończeniu.

^{*)} Kierownik Instytutu prof. Leibnitz z wielkim szacunkiem wyrażał się o osiągnięciach naukowych prof. Świętosławskiego i pragnie go osobiście poznać.

Projektowany jest także oddzielny budynek do prac wielkolaboratoryjnych, półtechniki ciśnieniowej oraz uzbrojona konstrukcja nośna do prac półtechnicznych na powietrzu. Na podstawie tych doświadczeń projektowany będzie instytut farmaceutyczny i sztucznych tworzyw.

Zupełnie inaczej wygląda Instytut w Magdeburgu. Jest to placówka zajmująca się badaniami tworzyw sztucznych i mieści się w budynku pofabrycznym prowizorycznie dostosowanym do potrzeb laboratoryjnych. Pomieszczenia są zbyt szczupłe, wykorzystane są nawet strychy i szopy. Jest to oczywiście stan przejściowy. Instytut zostanie przeniesiony do Lipska. Narazie młody personel naukowy wykonuje pewną ilość prac laboratoryjnych, głównie analitycznych (oryginalnych, odtwórczych i usługowych) oraz intensywnie szkoli się. Kierownik Instytutu dr K. Thinius opublikował dużą ilość prac oryginalnych, napisał kilka podręczników i posiada patenty o znaczeniu przemysłowym. Jest więc autorytetem w zakresie swojej specjalności. Dlatego też potrafił nie tylko zorganizować w trudnych warunkach placówkę naukową, ale i dobrać i wyszkolić dobrych współpracowników. Przekonać się mogłem o tym, uczestnicząc w jednym z cotygodniowych zebrań poświęconych przeglądowi bieżącej literatury. Poszczególne referencje omawiali prace, którymi może być zainteresowany Instytut. Z omówień, a zwłaszcza z ożywionej dyskusji, mogłem się zorientować, że wszyscy pracownicy dobrze opanowali zarówno chemię organiczną jak również zagadnienia fizykochemiczne tworzyw. Uważam, iż należałoby nawiązać bliższy kontakt z tą placówką.

Po tym pobieżnym przeglądzie chciałbym przejść do podsumowania wyników. Mam na myśli nie tyle formalne przekazanie wiadomości tej czy innej zainteresowanej instytucji, udzielenie pomocy w pracach laboratoryjnych czy produkcyjnych i to używając autorytatywnego zwrotu: „bo tak jest w NRD”, lecz raczej odpowiedź na pytanie: „co NRD produkuje w dziedzinie tworzyw sztucznych, jakie posiada perspektywy rozwojowe i jakie doświadczenia naszych sąsiadów moglibyśmy przenieść na nasz teren”. Z przemysłem tworzyw zapoznałem się fragmentarycznie, a wyroby znajdujące się w handlu nie dają pełnego obrazu. Nie popełnię jednak poważniejszego błędu, jeśli odpowiedź będzie brzmiała, że przemysł tworzyw zmniejsza dotkliwy brak metali półszlachetnych, jak również produkuje duże ilości tanich i estetycznych przedmiotów codziennego użytku. Instytuty raczej zajmują się tematyką fragmentaryczną i częściowo współdziałają z przemysłem w rozwiązywaniu aktualnych problemów.

Jednak nie to jest najważniejsze. Są to bowiem sprawy bieżące. Przede wszystkim za najważniejsze należy uznać perspektywę na przyszłość. Jasne jest, że wraz z radykalnymi zmianami ekonomicznymi zmienił się charakter produkcji i wynika konieczność stworzenia nowej organizacji dla zapewnienia postępu techniki. Ustawienie jednak całości zagadnienia w praktyce nie jest proste i wynika z odpowiedniego sprecyzowania wzajemnego stosunku jednostki naukowo-badawczej do jednostki produkcyjnej. Obecnie zaobserwować się daje w NRD równoczesny a kolidujący z sobą wysiłek fabryk i placówek badawczych nad uruchomieniem nowych produkcji. Jest to stan przejściowy, który bezpowrotnie zniknie w przypadku zorganizowania potężnego ośrodka prac badawczych z własnymi warsztatami, halą technologiczną i halą maszyn przetwórczych. Budowa takiego ośrodka jest najważniejszą „produkcją” Niemieckiej Republiki Demokratycznej.

Stwierdzenie powyższe pozwoliło mi na sformułowanie wniosków dotyczących możliwości rozwoju instytutów, przygotowanych na naradę zwołaną przez ITS w sprawie opracowania wytycznych postępu technicznego w dziedzinie tworzyw w okresie 1955—1960. Wnioski te podaję w formie skróconej.

Jedyną drogą rozwoju instytutów naukowo-badawczych jest ich pełne usamodzielnienie w zakresie stosowania właściwych metod pracy. W przypadku placówek technicznych wiąże się to z ich zasadniczą przebudową, z przeniesieniem prac z laboratoriów do hal technologicznych i przetwórczych. Na poparcie tego twierdzenia przytoczę wypowiedź kierownika Instytutu Tworzyw w NRD dr Thinius, który stwierdził, że praca naukowo-badawcza instytutów bez możliwości sprawdzenia opracowanych metod w warunkach zbliżonych do pełno produkcyjnych jest pozbawiona gospodarczego sensu. W konsekwencji naczelną inwestycją budującego się nowego instytutu tworzyw w Lipsku jest hala technologiczna i hala maszyn przetwórczych. Założenia przewidują wyposażenie tych hal w pełny asortyment maszyn nie tylko doświadczalnych ale i produkcyjnych.

Kierownik rozbudowy Instytutu w Lipsku stwierdził, że drugim ważnym czynnikiem stwarzającym instytutom dobre warunki pracy jest odpowiednie zorganizowanie warsztatów pomocniczych i obsadzenie ich personelem wyłącznie wysoko kwalifikowanym. Na ogólną liczbę 300 — 400 pracowników jednostki organizacyjnej przewidziane jest 30 etatów dla personelu technicznego warsztatów. W naszych warunkach, ze względu na konieczność wykonywania we własnym zakresie sprzętu typowego, cyfra ta winna być znacznie wyższa.

Reasumując należy stwierdzić, że nakreślona droga przebudowy placówek naukowo-badawczych jest z całą pewnością jedyną drogą rozwoju instytutów technicznych. Spraw tych nie należy bagatelizować, jak również traktować jako chwilowe tendencje. Należy naprzód stworzyć odpowiednie warunki pracy, nawet jeżeli związane jest to z chwilowymi trudnościami w zakresie współdziałania z przemysłem. Dobrze zorganizowany instytut będzie mógł wówczas nie tylko udzielać pomocy przemysłowi, lecz przede wszystkim, co jest jego głównym zadaniem, w zakresie swojej specjalności przyczyniać się do ogólnonarodowego rozwoju techniki.

Równorzędnie ważnym zagadnieniem jest właściwa organizacja wyjazdów na praktyki do państw demokracji ludowej. Akcja o tak doniosłym znaczeniu i to w szczególności w przypadku NRD, daje duże gospodarce i polityczne korzyści. Popelniany jest jednak zasadniczy błąd. Przy doborze kandydatów uwzględniane są głównie kwalifikacje formalne a mniej zawodowe. Delegowani są wyłącznie pracownikami

przemysłu, rzadziej instytutów naukowo-badawczych, a personel naukowo-techniczny wyższych uczelni w ogóle nie jest brany pod uwagę. Pracownicy wyższych uczelni w zasadzie mają już własny dorobek naukowy przeważnie publikowany, należy więc podkreślić, że w wielu przypadkach mogą oni lepiej reprezentować naszą naukę niż pracownicy przemysłu. Wtórą korzyścią wciągnięcia do tej akcji pracowników uczelni będzie zbliżenie ich do zagadnień przemysłowych.

Najlepszym rozwiązaniem będą wyjazdy zespołów złożonych z pracowników instytucji naukowych i przemysłu, których członkowie stanowić będą pewnego rodzaju całość tzn. kwalifikacje ich wzajemnie muszą się uzupełniać.

Sprawę tę poruszam tym odważniej, że na Zjeździe Polimerów w Łodzi w kwietniu r. 54 prof. Rabek na plenarnym odczytzie zdecydowanie skrytykował naszą politykę w tej dziedzinie. Krytyka została żywo zaaprobowana przez liczne audytorium złożone z przedstawicieli wszystkich naszych placówek naukowych. Zmiana sposobu doboru kandydatów i delegowanie także pracowników naukowych naszych technicznych uczelni wpłynie korzystnie na charakter współpracy gospodarczej z zagranicą.

W każdym razie współpraca z NRD w zakresie chemii i technologii tworzyw musi być na razie jeszcze w poważnym stopniu jednostronna. Mamy wiele zaległości do odrobienia w tej dziedzinie, korzystajmy więc z przyjacielskiej pomocy.

Prace naukowo-badawcze

Rafinacja koncentratów siarkowych ze złóż polskich przez filtrację*)

K. Akerman, P. Hoffmann i H. Leszczyńska

Instytut Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych

661.213(438)

Omówiono oczyszczanie koncentratów siarkowych drogą filtracji przy zastosowaniu różnych typów filtrów laboratoryjnych. Na podstawie otrzymanych wyników wytypowano jako optymalną aparaturę do filtracji wirówkę z koszem perforowanym.

Odkrycie w Polsce poważnych zasobów siarki rodzimej, dorównujących pod względem ilości najbogatszym terenom siarkonośnym świata, stwarza odpowiednie warunki, aby Polska stała się w rzędzie najpoważniejszych producentów siarki. Dlatego też dobór najbardziej stosownej i ekonomicznej w naszych warunkach technologii przeróbki rudy na wielką skalę wymaga dokładnej analizy. Około 30% całkowitej produkcji światowej siarki uzyskiwane jest metodą Frascha¹⁾. Metoda Frascha jest specyficzna dla warunków lokalnych terenów siarkowych Luizjany i Teksasu jak również Meksyku i wymaga bogatych złóż o zawartości około 50% S oraz dużej szczelności pokładów w stropie i spągu. Poza tym mankamentem metody jest bardzo duże zużycie energii cieplnej, które na tonę S wynosi średnio 3.000.000 kcal. Uzysk siarki ze złoża metodą Frascha wynosi maksymalnie 30%.

Wyżej wspomniane niedociągnięcia oraz płytkie zaleganie naszych złóż umożliwiające eksploatację odkrywkową dyskwalifikują metodę Frascha dla naszych warunków.

Metody przerobu rudy siarkowej stosowane na Sycylii są bardzo prymitywne (kalcarony, piece komorowe) dają słaby uzysk siarki, a co najważniejsze zatrują okolicę dużymi ilościami SO₂, które wydziela się ubocznie.

Trzecią na szeroką skalę stosowaną metodą przeróbki rudy siarkowej jest stosowana między innymi w ZSRR metoda wzbogacania urobku na drodze flotacji do zawartości około 80% S przy uzysku S na poziomie 96% i dalsza rafinacja koncentratu przez wytapianie siarki w autoklawach.

Zastosowanie w naszych warunkach metody flotacyjnego wzbogacania należy uznać za najbardziej celowe w pierwszym rzędzie ze względu na możliwość korzystania z doświadczeń radzieckich. W IKS i NF zostało przy tym doświadczalnie stwierdzone łatwe wzbogacanie rudy siarkowej na drodze flotacji przy bardzo ładnych uzyskach.

Proces wytapiania siarki z koncentratów siarkowych w autoklawach jest procesem bardzo skomplikowanym wymaga-

jącym dużych ilości odczynników¹⁾. Proces ten jest periodyczny, następuje duże trudności i wymaga olbrzymich instalacji przy produkcji na wielką skalę. Poważnym brakiem metody jest ponadto duże zapotrzebowanie energii cieplnej.

Biorąc pod uwagę wyżej opisane trudności przystąpiliśmy do opracowania metody rafinacji koncentratów siarkowych przez filtrację. W literaturze zagranicznej spotyka się szereg wzmianek dotyczących rafinacji zanieczyszczonej siarki i koncentratów siarkowych na drodze sedimentacji i filtracji^{3, 4, 5, 6, 7)}. Najczęściej oba te procesy stosuje się łącznie bezpośrednio przed spalaniem w piecach dostosowanych do czystej siarki²⁾. Nie napotkano danych dotyczących rozwiązania aparaturowego metody tej w skali przemysłowej, uzysku siarki i odpadów po dekantacji i filtracji, wydajności procesu w zależności od rozdrobnienia i typu złoża itp.

Mieńkowski¹⁾ podaje metodę rafinacji siarki zawierającej domieszki pylistego złoża w ilościach od 2,5—10%. Prace prowadzono na prasie filtracyjnej z ogrzewaniem parowym przy zastosowaniu lnianego płótna filtracyjnego. Uzyskana na drodze filtracji siarka posiadała czystość 99,71—99,85% S, a straty siarki wynosiły 6,5%. Wydajność z 1 m² tkaniny filtracyjnej wynosiła od 1500 kg S/godz (przy zanieczyszczeniach ok. 2,5%) do 640 kg S/godz (przy zanieczyszczeniach ok. 10%). W metodzie tej odpady z resztkami siarki zwracane są ponownie do procesu.

W przejranej literaturze nie napotkano na dane dotyczące dolnej granicy zawartości siarki w surowcu nadającym się do przeprowadzenia filtracji.

Sedymentacja naturalnych koncentratów siarkowych

Próby sedymentacji przeprowadzono na koncentratkach o zawartości od 60—80% siarki otrzymanych na drodze flotacji złoża siarkonośnego z próbnymi wierceni w rejonie Tarnobrzegu.

Pomiary prowadzono w temperaturze 145°C tj. w warunkach najmniejszej lepkości siarki (około 8 cP). Stopień sedymentacji określano w zależności od czasu liczonego od mo-

*) Dalsze postępy w pracy nad wirowaniem koncentratów podane zostaną w następnym komunikacie.

mentu stopienia koncentratu aż do widocznego rozwarstwienia masy. Stwierdzono, że koncentraty zawierające siarkę w ilościach od 70 do 85% po stopieniu i kilkugodzinnym utrzymaniu w temperaturze 145°C ulegają wyraźnej sedimentacji; czystość w warstwie siarkowej wynosi 97% S. Sedymetacja koncentratów zawierających poniżej 70% S jest wyraźnie mniejsza, przy czym 60-procentowe koncentraty należy uważać za dolną granicę masy odpowiedniej do zapoczątkowania sedimentacji. Uzysk siarki w zdekantowanej warstwie siarki był niski i w zależności od zawartości siarki w koncentracie wahał się w granicach 30—50%.

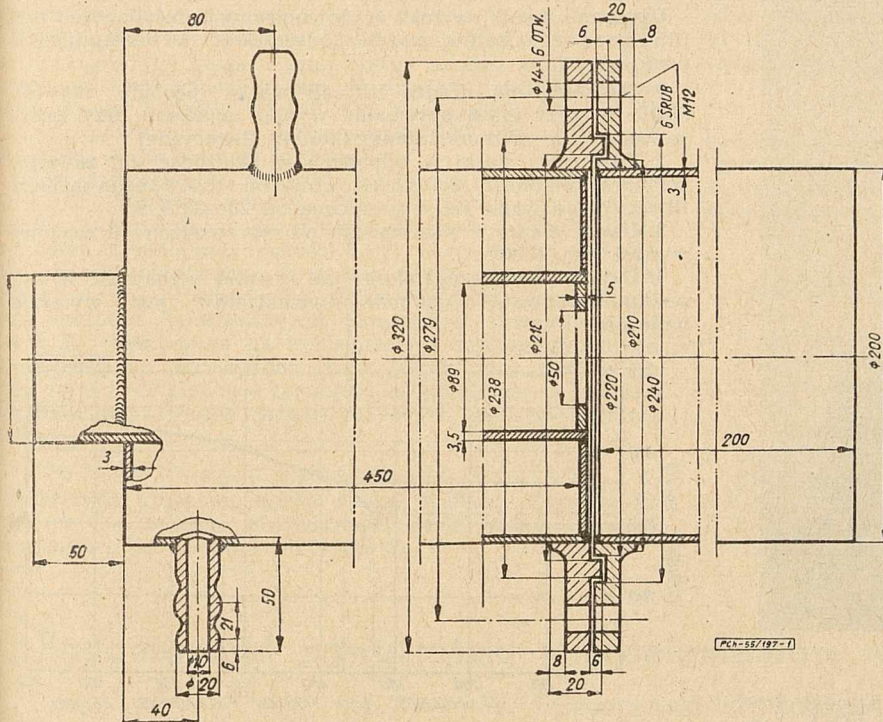
Stopień sedymentacji uzależniony jest od typu złoża. Stwierdzono, że koncentraty pochodzenia marglistego sedymentują wyraźnie gorzej od koncentratów piaskowych o tej samej zawartości siarki w nadawie.

Filtracja stopionych koncentratów

Wstępne próby filtracji przeprowadzono na lejках Schotta zaopatrzonych w płaszczy grzejny. Doświadczenia te pozwoliły na określenie czystości filtratu i obliczenie orientacyjnej wydajności (uzysku siarki). Czystość uzyskanej siarki wynosiła 99,90% przy wydajności około 90%.

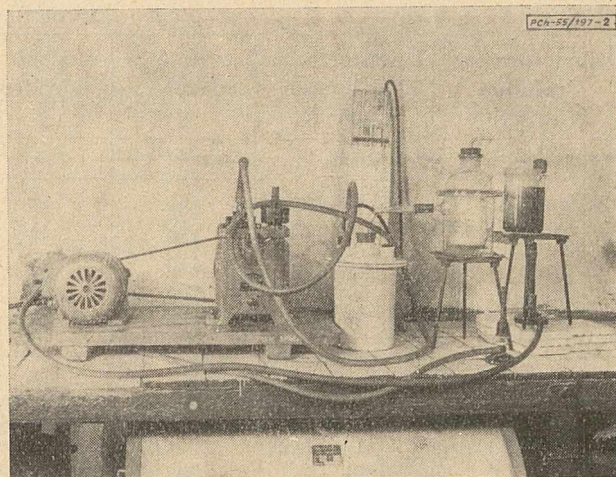
Na podstawie tych jakościowych orientacyjnych wyników zaprojektowano aparaturę metalową, która pozwoliła na ustalenie optymalnego medium filtracyjnego.

Aparatura do filtracji (rys. 1) był to wytapiacz, na dnie którego umieszczona była płytka perforowana do-



Rys. 1

szlifowana do ścian naczynia. Całość obudowana była płaszczem grzejnym wypełnionym mieszaniną gliceryny z wodą (o temp. wrzenia 145°C).



Rys. 2

Dno wytapiacza i płaszcz skręcano na śruby z odbieralnikiem podłączonym do pompy próżniowej. W czasie filtracji ogrzewano mieszaninę gliceryny z wodą palnikiem gazowym do wrzenia. Pary wrzącej mieszaniny zawierano do płaszcza przy pomocy dwóch chłodziw zwrotnych podłączonych szeregowo do łożni.

W doświadczeniach tych jako medium filtracyjne stosowano kolejno: żwir, piasek, drobno tłuczone szkło, watę szklaną, żel kwasu krzemowego oraz płótno. Wydajność (uzysk filtracji) oraz czystość przefiltrowanej siarki określano w zależności od wysokości medium filtracyjnego, grubości ziarna filtru oraz gęstości płótna.

Zamieszczona tablica 1 ilustruje przykładowo zbilansowane doświadczenia z zastosowaniem wymienionych filtrów.

W toku powyższych doświadczeń stwierdzono, że stosowanie takich filtrów jak: żwir, piasek, wata szklana, żel kwasu krzemowego itp. jest bardzo kłopotliwe z uwagi na zastyganie filtrowanej siarki w warstwie medium filtracyjnego.

Niezależnie od opisanych wyżej prób wykonano serię doświadczeń na aparaturze z filtrem zanurzalnym (fot. na rys. 2). Aparatura laboratoryjna składała się z naczynka do topienia koncentratów, w którym zanurzony był filtr, łaźni glicerynowej oraz odbieralnika podłączonego do pompy ssącej.

Doświadczenia przeprowadzono na koncentratkach naturalnych o zawartości siarki w granicach 60 — 80%. Temperatura filtracji wynosiła około 145°C. Jako medium filtracyjne stosowano początkowo szkło piankowe Schotta. Uzyskana po filtracji siarka posiadała czystość 99,9%. S przy wydajności około 90%. Zawartość siarki w odpadach poszczególnych próbek wahała się w granicach od

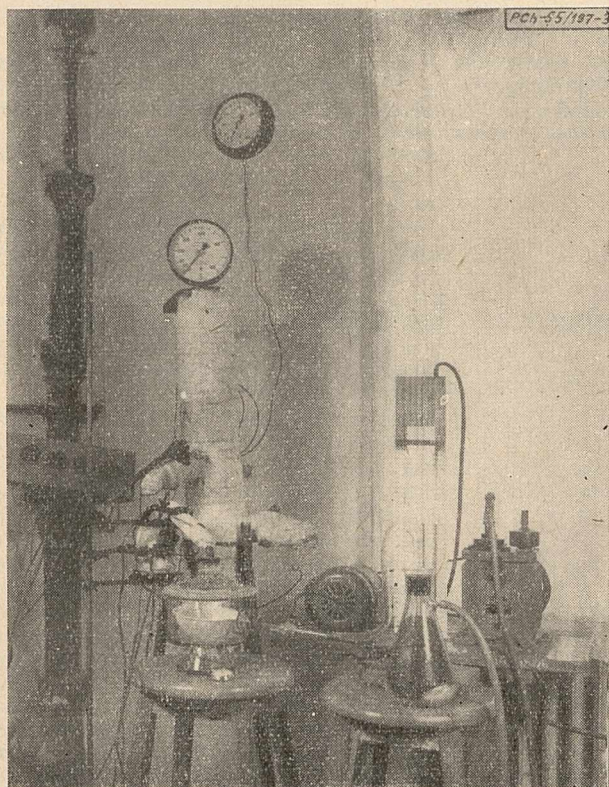
Tablica 1

Lp.	Stosowane medium filtracyjne	Zawartość siarki w koncentracji %	Ilość nadawy g	Ilość odpadów g	Zawartość siarki w odpadach %	Ilość S w odpadach g	Zawartość S w filtracji %	Uzysk siarki w g	Wydajność w %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	żwir i piasek	59,28	1020	500	25,5	127,8	96,1	482	79
2	wata szklana	59,28	507	305	40,6	125	95,6	171	57
3	plótno cienkie	59,28	500	220	22,1	48,7	92,0	248,9	84
4	żel kwasu krzemowego	78,8	1000	330	37	122	99,2	648	82
5	podwójna warstwa plótna	79	1000	280	24,2	67,7	99,2	720	91,2
6	plótno grube	79	1000	230	24	55	99,1	735	93

Tablica 2

Lp.	Stosowane medium filtracyjne	Zawartość siarki w koncentracie %	Ilość nadawy, g	Ilość odpadów g	Zawartość siarki w odpadach, %	Ilość S w odpadach, w g	Zawartość S w filtracie, %	Uzysk siarki	Wydajność w %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Schott	77,8	185	56	27	14,82	99,9	128,9	90
2	"	76,5	150	49,8	28	14	99,9	100,2	88
3	"	80	130	30,1	28,7	8,6	99,9	89,2	87
4	tkanina	64,2	200	100	28	28	99,9	100	78
5	"	80,5	200	59	33,1	19,5	99,9	139	87,2

27 — 29% S. Na aparaturze tej wykonano również doświadczenia z zastosowaniem tkaniny filtracyjnej. W załączonej tablicy 2 przedstawiono kilka przykładów ze zbilansowanych doświadczeń. W omówieniu tych doświadczeń należy pod-



Rys. 3'

kreślić, że podana w pozycji 10 (tablica 2) wydajność procesu filtrowania nie uwzględnia strat siarki wynikłych z osadzania się stopionego koncentratu na górnych częściach filtru i ściankach naczynia. Straty te w dużej aparaturze będą niewspółmiernie mniejsze, co wpłynie decydująco na wzrost wydajności procesu i obniżanie zawartości siarki w odpadach.

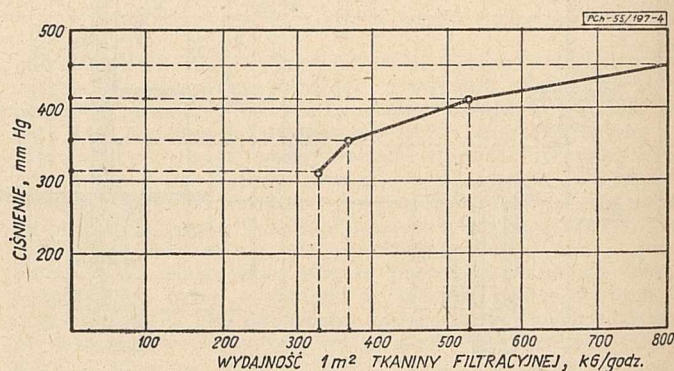
Celem ustalenia zależności prędkości filtracji od ciśnienia roboczego wykonano doświadczenia na aparaturze metalowej (fot. na rys. 3) z filtrem zanurzalnym. Podciśnienia zmieniano

w granicach od 320—460 mm Hg. Tablica 3 i wykres na rys. 4 ilustrują uzyskane w toku doświadczeń wyniki.

Prowadzono również kilka długotrwałych doświadczeń celem ustalenia wpływu zablokowania tkaniny przez złoże płone na prędkość filtracji w miarę narastania grubości odpadów na filtrze. W toku doświadczeń nie stwierdzono obniżania się prędkości filtrowania, co dowodzi, że zatkanie nastąpi po wielokrotnie dłuższym okresie filtracji. Doświadczeń ilościowych na zatkanie tkaniny nie przeprowadzono z uwagi na brak dużych ilości potrzebnych do prób koncentratów naturalnych.

Uzyskane wyniki w toku wyżej opisanych doświadczeń nad filtracją koncentratów można podsumować w następujących punktach:

1. Uzyskana na drodze filtracji siarka posiada czystość 99,9% S, przy czym optymalne wyniki uzyskano przy zastosowaniu jako medium lnianej tkaniny filtracyjnej.
2. Zawartość siarki w odpadach w zależności od zawartości siarki w koncentracie, jak również od stosowanego medium filtracyjnego waha się w granicach od 20—30% S.
3. Uzysk siarki w przeliczeniu na wprowadzony koncentrat wynosi ponad 90%.
4. Czystość uzyskanej siarki jak również wydajność w wypadku stosowania ubogich koncentratów jest wyraźnie mniejsza.



Rys. 4

5. Optymalna temperatura filtracji leży w granicach najmniejszej lepkości siarki i wynosi 145°C.

6. Wydajność z 1 m² tkaniny filtracyjnej (na aparaturze z filtrem zanurzalnym) dla koncentratów zawierających 20% zanieczyszczeń przy podciśnieniu około 0,5 atm wynosi ponad 800 kg S/godz.

Tablica 3

Lp.	Czas filtracji	Ciśnienie robocze w mmHg	Powierzchnia filtru	Zawartość S w konc. %	Masa przefiltrowanej S, g	Zawartość S w filtracie, %	Ilość przefiltrowanej S w g/min	Wydajność 1 m² tkaniny w kg/godz.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	3'30''	460	12,5	80,0	590	99,9	168	800
2	4'55''	420	19,5	80,0	850	99,9	174	530
3	3'50''	360	19,5	80,0	470	99,9	174	530
4	4'25''	320	19,5	80,0	460	99,9	103,8	330

Tablica 4

Nr dośw.	Zawar- tość S w kon- centracji, %	Zawar- tość S w filtra- cie, %	Zawar- tość S w odpa- dach, %	Uzysk filtracji w %	Wydajność 1 m ² po- wierzchni o- gólnej kosza w ton/godz.
1	81,2	99,9	22,6	91,5	4,7
2	78,2	99,9	18,3	89,95	4,4
3	80,5	99,9	21,0	90,6	4,8
4	78,5	99,9	22,3	87,4	4,4
5	75,0	99,9	19,2	88,5	4,5
6	74,8	99,9	19,6	80,0	4,2
7	76	99,9	20,0	86,0	4,3

Próby nad odwirowaniem siarki stopionej

Z uwagi na duży wzrost wydajności filtracji w miarę zwiększenia podciśnienia roboczego na filtrach statycznych przystąpiono do prób ćwierćtechnicznych nad odwirowywaniem siarki stopionej. Do badań zastosowano wirówkę typu bębnowego z dolnym napędem wykonaną przez Łódzkie Zakłady Budowy Maszyn. Wirówka wykonana jest ze stali KP₂. Kosz wirówki osadzony jest bezpośrednio na wale silnika o mocy 0,5 KW i obrotach 2800/min i budowany z blachy perforowanej o grubości ścian 2 mm, odstęp między dziurkami na ścianie wirówki wynosi 10 mm, ϕ dziurek 2 mm. Pojemność kosza wynosi 7 litrów, ϕ 250 mm. Powierzchnia czynna filtracyjna (powierzchnia otworów wynosi 137 cm²). Powierzchnia ogólna kosza wynosi 1177 cm².

Celem dostosowania wirówki do pracy w temperaturze około 145°C ogrzewano bęben wirówki w ten sposób, aby roztopiony w wytopiaczu koncentrat utrzymywał w stanie płynnym (przy najmniejszej lepkości 8 cP). Bezpośrednio nad bębniem wirówki umieszczono wytopiacz. Celem opanowania techniki procesu odwirowywania stopionej siarki i orientacyjnego ustalenia podstawowych parametrów przeprowadzono ponad 20 doświadczeń na koncentratkach sztucznych przygotowanych przez wymieszanie siarki technicznej z odpadami flotacyjnymi. W tablicy 4 zamieszczono przykładowo 7 zbilansowanych doświadczeń przeprowadzonych na koncentratkach naturalnych.

Podsumowanie uzyskanych wyników

1. Czystość uzyskanej siarki wynosi 99,9% S. Czystość filtratu nie jest zależna od zawartości siarki w koncentratkach (w granicach od 75—80 i więcej % S).

2. Zawartość siarki w odpadach pozostaje w granicach 20% S.

3. Uzysk siarki jest oczywiście ściśle zależny od zawartości siarki w koncentracji.

Dla koncentratów 80-procentowych uzysk wynosi ponad 90%.

Dla koncentratów o mniejszej zawartości siarki uzysk jest odpowiednio mniejszy.

4. Wydajność filtracji (prędkość filtracji) w przeliczeniu na powierzchnię ogólną kosza waha się w granicach od 4,3—4,8 ton/1 m²/godzinę.

Wnioski

1. Z przeprowadzonych wstępnych doświadczeń wynika, że rozwiązanie problemu rafinacji na drodze odwirowywania koncentratów jest najkorzystniejsze z dotychczas analizowanych metod i nie powinno nastręczać trudności pod względem technologicznym i aparaturowym przy przejściu na skalę produkcyjną.

2. W procesie rafinacji sedymentacja może stanowić tylko operację pomocniczą.

Uwaga: W części eksperymentalnej uczestniczyli: W. Cieślowski, B. Piątkowski.

Otrzymano 13.VI.55

Краткое изложение

Изложена очистка серных концентратов путем фильтрации с применением разного типа лабораторных фильтров. На основании полученных результатов установлено, что в качестве оптимальной аппаратуры к фильтрации центрифуга с перфорированным барабаном.

Summary

Refining of sulphur concentrates by filtration using various types of laboratory filters has been discussed. On the basis of the results obtained it has been found that a centrifuge with perforated basket is an optimum apparatus for filtration.

Literatura

1. M. A. Mieńkowski, *Prirodnaja Sjera*, Moskwa—Leningrad 1949
2. K. M. Malin, N. Ł. Arkin, C. K. Borieskow, *Tiechnologija sjernej kisłoty*, Moskwa—Leningrad 1950
3. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Weinheim 1953
4. K. Winnacker, *Chemische Technologie*, München 1952
5. M. L. Kastens, J. C. Hutchison, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1340 (1948)
6. *US Patent 1731 562* (1929)
7. B. A. Axelrad, L. A. Nelson, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 2212 (1950)

Badania nad zawartością mikroelementów w krajowych fosforytach

W. Trzebiatowski i P. Rozdział

661.632(438):545.82:545.73 Instytut Chemii Fizycznej PAN, Zakład Badań Strukturalnych, Wrocław
Katedra Chemii Nieorganicznej Politechniki Wrocławskiej

Podano sposób półilościowego oznaczania 38 pierwiastków metalicznych w fosforytach za pomocą analizy spektralnej. Opracowano metodę ilościowego oznaczania niklu, kobaltu, wanadu, ołowiu, manganu, miedzi i chromu. Zanalizowano na powyższych zasadach 27 próbek krajowych fosforytów. Otrzymane wyniki pozwalają stwierdzić, że w badanych fosforytach nie następuje specjalna koncentracja powyższych mikroelementów.

Celem niniejszej pracy było oznaczenie zawartości niektórych biologicznie czynnych mikroelementów w fosforytach krajowych. Znaczenie takich mikroelementów wyjaśniono obszernie w literaturze¹⁻⁶). Wiadomo, że umiędętnie stosowanie mikroelementów w nawozach sztucznych przyczynia się do zwiększenia plonów i pozwala uniknąć niektórych chorób roślin czy zwierząt.

Krajowe złoża fosforytów pod względem topograficznym, stratygraficznym, tektonicznym oraz ich przydatności do produkcji nawozów sztucznych omówione zostały w pracy W. Pożaryskiego⁷). Jak dotychczas brak jednak zupełnie danych o zawartości mikroelementów. Podjęte przez nas badania w tym kierunku⁸) wymagały przede wszystkim zorientowania

⁸) W myśl uchwały Konferencji Surowców Mineralnych — Warszawa 1952.

się w ogólnej zawartości mikroelementów przy pomocy analizy półilościowej dla większej liczby tych pierwiastków, aby z kolei na tej podstawie oznaczyć ilościowo tylko niektóre wybrane spośród nich. W obu przypadkach konieczne było uprzednie opracowanie samej metody spektroanalitycznej, nadającej się do stosowania do oznaczania pierwiastków przy stężeniach rzędu 10⁻³ — 10⁻¹ %. Do badań użyto autokolimacyjnego spektrografu dużej dyspersji typu Littrowa, f-my Hilger⁹). Pomiary fotometryczne wykonano na mikrofotometrze typu MF 2. Do odczytów półilościowych używano spektroprojektoru Zeissa.

Ogółem zbadano 27 próbek fosforytów krajowych.

Analiza półilościowa

a) Przygotowanie wzorców

Przed przystąpieniem do analizy półilościowej wykonano dwie serie wzorców. Seria oznaczona symbolem E zawierała 21 następujących pierwiastków:

Ag, As, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Sn, Sb, Ti, W, V, Zn, Zr.

Seria oznaczona symbolem X zawierała ich 17:

Au, Ba, Ce, Cs, Ga, Ge, In, Li, Nb, Rb, Se, Ta, Te, Th, Ti, U, Y. Zawartość tych pierwiastków wynosiła: 0,002, 0,01 i 0,1%. Wzorce przygotowane w sposób następujący: wzorec jałowy, a więc sztuczny fosforyt, składał się z substancji o spektralnie kontrolowanej czystości i posiadał następujący skład:

Ca ₃ (PO) ₂	26,2%
SiO ₂	34,4%
CaSiO ₃	30,2%
MgO	0,4%
Al ₂ O ₃	0,6%
Fe ₂ O ₃	3,8%
Na ₂ CO ₃	4,4%

We wzorcu tym wykazano już tylko śladową zawartość następujących pierwiastków:

Sr, Ti, Ba,	rzędu 0,01%
Mn, Pb, Ni	rzędu 0,001%

Wprowadzając do wzorca jałowego odpowiednie ilości tlenków lub węglanów wyżej wymienionych mikroelementów otrzymano wzorce serii E/1 i X/1 zawierające po 1% uprzednio wymienionych pierwiastków. Rozcieńczając te wzorce (wzorcem jałowym) dziesięciokrotnie otrzymywano wzorce E/0,1 i X/0,1 zawierające po 0,1%, a przez kolejne dalsze rozcieńczenie otrzymano wzorce E/0,01, X/0,01 oraz E/0,002 i X/0,002 zawierające po 0,01 i 0,002% mikroelementów.

b) Oznaczanie czułości

Zdjęcia wzorców wykonano w następujących warunkach: łuk prądu stałego $I = 10$ A, $V = 220$ volt, szerokość szczeliny 0,015 mm, czas ekspozycji 120 sek, klisza G 2,2, elektrody węglowe (produkcji F. O. Ch. — Gliwice) o średnicy zewnętrznej 5 mm z otworem o średnicy 3 mm i głębokości 4 mm.

Osiągnięto następujące dolne granice wykrywalności poszczególnych pierwiastków przy zachowaniu powyższych warunków:

10⁻⁴ %: Ag, Be, Bi, Cr, Cu, Ga, Mn, Mo

10⁻³ %: Au, Ba, Cd, Co, Ge, Hg, In, Ni, Pb, Sn, Sb, Sr, Ti, V, Y, Zr

10⁻² — 10⁻¹ %: As, Cs, Li, Nb, Rb, Ta, Th, W, Zn

10⁻¹ %: Ce, Se, Te, U.

c) Przygotowanie próbek i oznaczenia półilościowe

100 g próbki (konkrety) przecierano w moździerzu stalowym i przesiewano przez sito DIN 1171 o oczkach Φ 0075 mm, z czego 1 g przeznaczono do analizy półilościowej. Na pojedynczej kliszy wykonano 26 zdjęć w następującej kolejności: Fe, wzorce X/0,1 i X/0,01, 7 próbek badanych, wzorce E/0,1 i E/0,1 i powtórnie te same próbki. W ten sposób każda próbka jest w danym zakresie długości fal dwukrotnie zdjęta.

Przez porównanie intensywności linii w widmie wzorca z liniami w badanych próbkach określano rząd zawartości pierwiastka. Tablica 1 podaje spis linii wybranych do analizy półilościowej.

Tablica 1. Spis linii stosowanych przy analizie półilościowej

Ba	2348,61 Å	In	3039,36	Re	3464,72
B	2996,77	Ir	2924,74	Rh	3434,84
	2997,73	Y	3242,28	Hg	2536,52
V	3183,46/98	Cd	3261,06	Ru	3436,74
	3185,39	Co	3453,51	Pb	2833,07
Bi	3067,72	Mn	2794,82	Ag	3280,83
W	2896,00/45	Cu	3247,54	Sc	3353,73
	2944,39	Mo	3132,59	Sb	2598,06
Ga	2943,64	As	2349,84	Sr	4215,52
	2944,18	Ni	3050,82	Tl	2918,32
Hf	2638,71		3094,18	Ta	2714,67
	3012,90	Sn	2840,00	Ti	3372,80
Ge	2651/18/58	Os	2909,06	Cr	2843,25
Au	2427,95	Pd	3404,58	Zn	3345,02/57
	2675,95	Pt	2659,45	Zr	3391/96

Tablica 2. Wyniki analizy półilościowej*)

Nr próbki**)	As	Y	Be	Ba	Ag	Ga	In	Sn	Sr	Ti	Zr
1			o		x		x	xx			xxxx
2			x		x		x	o			xxxx
3			o		x		o	o			xx
4			x		x		o	xx			xx
5			o		x		o	o			o
6			o		x		o	o			o
7			o		x		x	o			o
8			x		x		x	o			o
9			o		x		x	o			xx
10			x		x		o	o			xx
11			o		o		x	o			xx
12			o		o		x	o			xx
13			o		o		x	o			o
14			x		o		o	o			o
15			x		o		o	o			x
16			o		o		o	o			xxxx
17			o		o		o	o			xxx
18			o		x		o	o			xxx
19			o		x		o	o			xxxx
20			o		x		o	o			xx
21			o		o		o	o			xx
22			o		o		o	o			xxxx
23			o		o		o	o			xxx
24			o		x		o	o			xxx
25			o		o		o	o			xxx
26			o		o		o	o			xxx
27			o		o		o	o			xxx

*) o — stwierdzono brak, x — 10⁻³, xx — 10⁻³, xxx — 10⁻², xxxx — od 10⁻² do 5.10⁻².

**) próbki 1, 2, 4, 5, 6, 7 — Wólka Gościeradomska; próbka 3 — Gościeradów, próbki 8, 9, 10, 11, 12, 13, 20 — Chwałowice; próbki 14, 15 — okolice Łodzi; próbka 16 — Dąbrówka Warsz. (głęb. 1); próbka 17 — Dąbrówka Warsz. (głęb. 2); próbka 18 — okolice Widy; próbka 19 — Dąbie; próbka 21 — Krogulec Sucha; próbka 22 — Wólka Gościeradomska (głęb. 1); próbka 23 — Wólka Gościeradomska (głęb. 2); próbka 24 — Zalesie; próbka 25 — Południca; próbka 26 — Chwałowice (głęb. 1); próbka 27 — Chwałowice (głęb. 2).

Stwierdzono brak niżej podanych mikroelementów w ilościach wykrywalnych powyższą metodą: Li, Hf, Ta, Se, Te, Th, U, Rb, Tl, Ge, Au, Zn, W, Mo, Cd, Sb, Bi, Hg.

Jak widzimy z tablicy 1 linie analityczne oznaczanych pierwiastków są rozmieszczone w zakresie od 2350 do 4400 Å. Wobec powyższego zachodziła konieczność wykonywania dwóch zdjęć widma w zakresie od 2300 do 3000 Å i od 2800 do 5000 Å.

Wyniki analizy półilościowej podane są w tablicy 2.

Analiza ilościowa

Wybór pierwiastków

Wybór pierwiastków, które poddawano analizie ilościowej, podyktowany został ich znaczeniem jako mikronawozów i gra-

Tablica 3. Linie stosowane przy analizie ilościowej i ich potencjały

Pierwiastek analizowany	Długość linii	Potencjał wzbudzenia	Wzorec wewnętrzny i dług. jego fali	Potencjał wzbudzenia wzorca wewn.	Różnica potencjałów wzbudzenia
Ni I	3050,82	4,09	Mn I 2933,00	5,50	1,41
V I	3183,41	3,91	Mn I 2933,00	5,50	1,59
Pb I	2833,07	4,02	Mn I 2933,00	5,50	1,48
Co I	3453,51	4,4	Mn I 3330,62	5,50	1,86
Mn I	2801,06	5,87	Co I 3044,00	4,07	1,80
Cu I	3273,96	3,78	Co I 3044,00	4,07	0,29
Cr I	4254,34	2,91	Co I 3044,00	4,07	1,16

Tablica 4. Wyniki analizy fosforytów krajowych na szereg pierwiastków

Nr próbki	Co	Pb	V	Ni	Cr	Mn	Cu
1	poniżej 0,002 %	0,002	0,002	0,010	0,005	0,16	0,0023
2		0,002	0,002	0,004	0,007	0,12	0,002
3		0,004	0,004	0,003	0,005	0,083	0,002
4		0,004	0,003	0,004	0,003	0,075	0,0023
5		poniżej	0,008	0,003	0,004	0,003	0,002
6		żej	0,005	0,002	0,003	0,003	0,002
7		0,002	0,006	0,004	0,003	0,010	0,0025
8		0,002	0,006	0,002	0,008	0,060	0,006
9		0,002	0,003	0,003	0,005	0,047	0,006
10		0,002	0,002	0,003	0,006	0,029	0,004
11		0,004	0,007	0,007	0,007	0,10	0,005
12		0,004	0,006	0,006	0,008	0,073	0,004
13		0,004	0,008	0,003	0,006	0,018	0,003
14		0,004	0,002	0,002	0,008	0,005	0,006
15		0,004	0,004	0,004	0,005	0,023	0,003
16		0,004	0,005	0,005	0,010	0,073	0,003
17		poni-	0,002	0,004	0,007	0,047	0,002
18		żej	0,002	0,002	0,009	0,016	0,008
19		0,002	0,002	0,003	0,007	0,013	0,003
20		0,002	0,005	0,002	0,006	0,020	0,008
21		0,002	0,005	0,002	0,004	0,015	0,007
22		0,002	0,002	0,002	0,004	0,014	0,012
23		0,002	0,002	0,002	0,004	0,012	0,009
24		0,002	0,002	0,002	0,005	0,035	0,005
25		0,002	0,008	0,003	0,006	0,014	0,006
26		0,002	0,002	0,002	0,003	0,034	0,005
27		0,002	0,005	0,003	0,004	0,070	0,005

nicami ich wykrywalności. Nie oznaczono tych pierwiastków, których zawartość była tak mała, że linie były ledwo widoczne (np. As). Nie określano ilościowo takich pierwiastków jak Sr, Ba i Ti, gdyż nie dysponowano odpowiednio czystymi wzorcami jałowymi.

Ostatecznie do analizy ilościowej zakwalifikowano 7 następujących pierwiastków: Ni, Co, Pb, V, Mn, Cu, Cr.

Powyższe pierwiastki podzielono ze względów praktycznych na dwie grupy — Grupa I: Cr, Cu, Mn i grupa II: V, Pb, Ni, Co.

Dobór wzorców wewnętrznych

Dobierając wzorec wewnętrzny starano się wybrać pierwiastki posiadające podobny potencjał jonizacyjny do oznaczanych, podobny przebieg krzywej parowania wg Rusanova⁹⁾, przy czym wzorec wewnętrzny powinien posiadać odpowiednią liczbę linii różnej intensywności, by łatwo można było dobrać linie homologiczne. Po próbach użycia Mo, Sn, Co, Mn, jako najwłaściwszy wzorec wewnętrzny dla grupy I wybrano kobalt, a dla grupy II — mangan. W tablicy 3 podano właściwe linie używane do fotometrowania i różnice potencjałów jonizacyjnych par homologicznych, co jest w pewnym stopniu miarą właściwego doboru tych par. Jeżeli różnica potencjału wzbudzenia pary homologicznej jest równa zeru, to stosunek intensywności tych linii nie zależy od warunków wzbudzenia, co jest dla analizy spektralnej szczególnie korzystne.

Dobór warunków ekspozycji

Warunki ekspozycji określone są następującymi parametrami:

- a) szerokość szczeliny,
- b) natężenie prądu,
- c) czas,
- d) dodatki stabilizujące,
- e) inne parametry jak np. układ oświetlający, diafragma itd.

ad a) istnieje następująca zależność dla określania optymalnej szerokości szczeliny a ⁸⁾:

$$a = -\lambda \frac{f}{d}$$

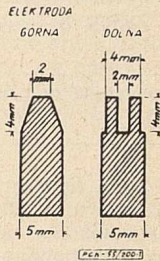
gdzie λ jest średnią długością fali, f — ogniskową obiektywu, d — średnicą obiektywu. Ze wzoru tego dla grupy I, a więc zdjęć wykonywanych w zakresie 2800 — 5000 Å wynika $a = 0,01$ mm, dla grupy II 2300 — 3000 Å, $a = 0,015$ mm.

- ad b) dla grupy I 9 — 10 Å
dla grupy II 10 — 13 Å
- ad c) dla grupy I 90 sek
dla grupy II 120 sek.

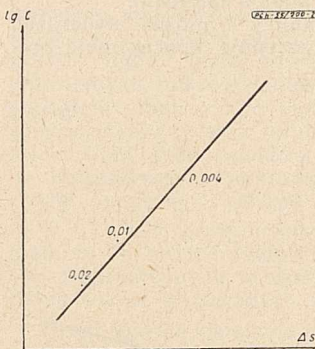
Dobierając odpowiednio warunki starano się znaleźć minimalne natężenie prądu, przy którym w czasie od 60 do 120 sek cała próbka wyparowuje

ad d) Ze względu na duże tło cząsteczkowe węgla i cyjanu oraz nierównomierne parowanie zaszła konieczność dodania do próbki pewnej ilości bezwodnego węglanu sodowego, którego zawartość w parach obłoku łuku zmniejsza tło. Ujemną stroną tego dodatku jest obniżenie temperatury łuku i intensywności linii. Dla równomiernego parowania dodawano proszku grafitowego. W tym celu sporządzona została mieszanina o składzie 50% Na₂CO₃ i 50% C. Dla pierwiastków I grupy dodano 2/3 mieszaniny, a dla II grupy 1/2 na wagę w stosunku do próbki fosforytowej. Dla zapobieżenia rozpryskiwaniu się próbki w łuku elektrycznym cementowano ją kupferonem wg danych Rusanova⁹⁾. Kształt używanych elektrod podaje rys. 1.

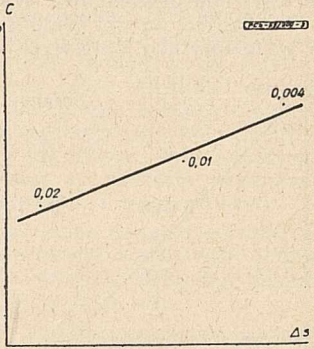
Wzorce wykonano podobną metodą jak dla analizy półilościowej, z tym że do próbek wprowadzono odpowiednią



Rys. 1



Rys. 2. Wykres zależności log C = AΔS + B dla Pb 2833 Å



Rys. 3. Wykres zależności log C = AΔS + B dla Cr 4254 Å

ilość wzorca wewnętrznego (1%). Na każdej kliszy znajdowały się trzykrotnie powtórzone zdjęcia 4 wzorców i 7 badanych próbek.

Tablica 5

Pierwiastek	Powtarzalność średnia, w %
Ni	16,6
Co	13,2
V	19,7
Cr	25,0
Mn	21,3
Pb	18,0
Średnia powtarzalność różnic zaczernienia (ΔS)	

Tablica 6

Pierwiastek	Zawartość, w %		Błąd w %
	wprowadzona	znaleziona	
Pb	0,015	0,019	25
V	0,012	0,014	15
Co	0,008	0,0076	5
Ni	0,015	0,012	20

Tablica 7

Badany pierwiastek	Co	Cu	Mn	V	Ni	Pb	Cr	
Średnia zawart. w fosforytach krajowych w %	Poniżej 0,002	0,004	0,05	0,004	0,004	0,003	0,005	Wg wyników niniejszej pracy
Średnia zawart. w litosferze %	0,003	0,01	0,09	0,015	0,008	0,0006	0,02	Por. Maksimow ⁴⁾
Zawartość w glebach % w ZSRR cz. europ.	do 0,0013	0,00012 do 0,0026	0,01 do 0,21	0,014 do 0,0025	do 0,0065	0,00038 do 0,0043	0,001 do 0,005	Patrz Maksimow ⁴⁾
Zawartość w niektórych glebach polskich.	do 0,0025 ¹⁶⁾		0,0013 ¹²⁾ do 0,292					

Przy fotometrowaniu używano skali logarytmicznej tak, że różnica wychyleń skali dla dwóch linii homologicznych dawała różnice zaczernień (ΔS). Wykres zależności $\Delta S = K \log C$ wykonano dla każdej kliszy osobno, posługując się zdjęciami czterech wzorców.

Rys. 2, 3, 4, 5 podają wykresy zależności $\Delta S = K \log C$. W tablicy 4 umieszczono wyniki ilościowych oznaczeń.

Ocena błędów i analiza wyników

Oceny błędów dokonano dwoma sposobami:

- 1) Przez określenie powtarzalności pomiarów dla tej samej próbki. Wyniki podaje tabl. 5
- 2) Przez analizę syntetycznych preparatów o znanej zawartości mikroelementów. Wyniki podaje tablica 6.

Analizując wyniki podane w tablicy 7 można stwierdzić, że w fosforytach krajowych nie następuje koncentracja me-

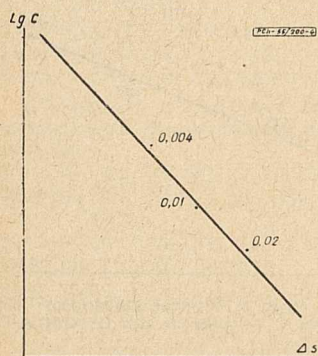
определения никеля, кобальта, ванадия, свинца, марганца, меди и хрома. По этому методу проведен анализ 27 проб местных фосфоритов. На основании полученных результатов можно установить, что в исследуемых фосфоритах не констатировано особенное нагромождение вышеуказанных микроэлементов.

Summary

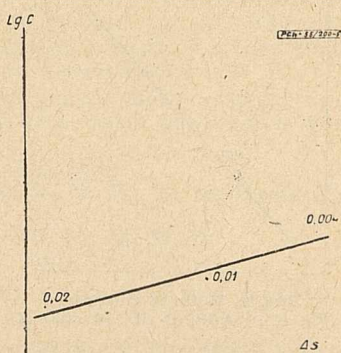
The description is given of semiquantitative spectroanalytical method of determining 38 metallic elements in phosphorites. A quantitative method of determining nickel, cobalt, vanadium, lead, manganese, copper and chromium has been worked out. By applying the method 27 different samples of Polish phosphorites have been analysed. On the basis of the results obtained it has been found that special concentration of these microelements does not occur in Polish phosphorites.

Literatura

1. Maksimow A., *Mikroelementy i mikronawozy*, Warszawa 1949
2. Stiles W., *Mikroelementy w żyzni roślin i zwierząt*, Moskwa 1949
3. Szkolnik M., *Mikroelementy w żyzni*, Moskwa 1949
4. Maksimow A., *Mikroelementy i ich znaczenie w życiu organizmów*, Warszawa 1954
5. Frey-Wyssling A., *Naturwiss.*, **23**, 767 (1935)
6. Pejwe Ja. B., *Mikroelementy w sielskim chozajstwie nieczernoziomnoy połosy SSSR*, Moskwa 1954
7. Pożaryski W., *Złoże fosforytów na północno-wschodnim obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich*, Warszawa 1947
8. Prokofiew B. K., *Fotograficzskie metody spektralnowo analiza metalów i spławów*, Moskwa 1951
9. Rusanow A. K., *Spektralnyj analiz rud i minerałów*, Moskwa 1948
10. Sawyer R. A., *Experimental Spectroscopy*, New York 1951
11. *Riedkije elementy w iswierżennych gornych parodach i minieralach*, Sbornik statiej, Moskwa 1952
12. Musierowicz A., *Post. Nauk Roln.*, **68**, 59 (1952)
13. Patterson J., *Nature*, **140**, 363 (1937)
14. Maluga D., *Trudy Bioch. Lab. AN SSSR*, (1944), 86
15. Saukow P., *Geochimia*, Moskwa 1950
16. Kabata A., *Roczniki Gleboznawstwa*, (1954) 323



Rys. 4 Wykres zależności $\log C = A\Delta S + B$ dla Co 3405 A



Rys. 5 Wykres zależności $\log C = A\Delta S + B$ dla V 3102 A

talicznych pierwiastków. Fosforyty badane nie stanowią więc naturalnego źródła mikronawozów, a zawarta w nich ilość mikroelementów utrzymuje się na ogół na poziomie przeciętnej zawartości w skorupie ziemskiej (por. tablicę 7).

Znajomość zawartości mikroelementów w glebach polskich jest jeszcze bardzo ograniczona. Istniejące dane umieszczono w tablicy 7. Dla porównania przytoczona została również zawartość tych pierwiastków w glebach europejskiej części ZSRR⁴⁾.

Otrzymano 10.VI.55

Краткое изложение

Изложен способ полуколичественного определения 38 металлических элементов в фосфоритах при помощи спектрального анализа. Разработан метод количественного

UWAGA CZYTELNICY!

Pewność regularnego otrzymywania naszego czasopisma daje jedynie zgłoszenie prenumeraty na warunkach i w terminach podanych na drugiej stronie okładki.

Badania nad skutecznością metod elektromagnetycznych do celów przygotowania wody zasilającej kotły parowe

Z. Błaszowska i J. Kucharski

663.631.7:621.133.712

Zakład Fizykochemiczny IChO, Warszawa

Przeprowadzono próbné badania porównawcze (laboratoryjne i techniczne) nad formą osadzania się kamienia kotłowego oraz sposobem krystalizacji CaCO_3 z wody naturalnej, wodociągowej i sztucznie utwardzanej i z tychże wód uprzednio elektryzowanych indukcyjnie. Elektryzację wody prowadzono w przepływie przy zastosowaniu: a) aparatu patentowanego „CEPI” i b) solenoidu zasilanego prądem stałym (prostownik: 20 V; 2,2 A). Próby techniczne przeprowadzono na parowozach doświadczalnych przy współpracy Ministerstwa Kolei i Instytutu Naukowo-Badawczego Kolejnictwa. W wyniku badań stwierdzono realne możliwości wywierania wpływu na proces krystalizacji soli z wody za pomocą uprzedniej elektryzacji wody przez indukcję. Naszkicowano kierunki rozwojowe dalszych badań w tej dziedzinie.

Wyniki dotychczas ogłoszonych prac badawczych, patentów, doświadczeń w przemyśle i energetyce w kraju i zagranicą z zakresu stosowania metod elektromagnetycznych do celów przygotowania wody zasilającej kotły parowe wzbudziły zainteresowanie tymi zagadnieniami niektórych gałęzi naszej gospodarki państwowej, jak kolejnictwo, energetyka i przemysł. Stwarzają one nie tylko perspektywy poznania i ewentualnego zastosowania fal elektromagnetycznych lub pól magnetycznych do walki z kamieniem kotłowym, ale w ogóle pewne możliwości kierowania na tej drodze procesami krystalizacji.

W danym przypadku chodzi przede wszystkim o metodę traktowania wody surowej falami elektromagnetycznymi przez indukcję — i to przed właściwym procesem krystalizacji, tj. przed wpuszczeniem wody do kotła. Typy kotłów, co do których ten sposób poprawiania wody mogłby znaleźć zastosowanie, to instalacje nisko i średniopiętne, jakich jest najwięcej w przemyśle chemicznym. Znane są próby wprowadzenia tej metody do pewnych procesów technologicznych, np. w przemyśle cukrowniczym i mleczarskim, gdzie wskutek ogrzewania i odparowywania roztworów występują szkodliwe dla aparatów inkrustacje. Jednakże wyniki stosowania tego rodzaju metod w przemyśle nie są wystarczająco przekonujące, aby sposób ten uznać za celowy.

Praca niniejsza stanowi nowy wkład badań eksperymentalnych w tę dziedzinę całkowicie jeszcze nieopanowanych zjawisk.

Temat niniejszej pracy wynika z współpracy z Ministerstwem Kolei i Instytutem Naukowo-Badawczym Kolejnictwa, które tym zagadnieniem żywo się interesują.

W pierwszej fazie badań chodziło o przeprowadzenie prób zastosowania elektromagnetycznego aparatu „CEPI” (patent f. belgijskiej¹⁾ w kolejnictwie przez wypróbowanie jednego z aparatów najpierw w skali laboratoryjnej, następnie w skali technicznej.

W wyniku prac w tych dwóch etapach powstała konieczność rozwinęcia tematu począwszy od prób podstawowych.

Część teoretyczna

Zagadnienie wpływu pól elektromagnetycznych i magnetycznych na sposób i formę krystalizacji soli wapnia i magnezu, znajdujących się w wodach naturalnych, może mieć duże znaczenie w procesach odparowywania, w szczególności w technologii wody do zasilania kotłów parowych. W literaturze monograficznej dotyczącej oczyszczania wody do zasilania kotłów sprawa ta jest traktowana dość ogólnikowo²⁻⁴⁾; więcej materiału znaleźć można w opisach patentowych⁵⁻¹⁰⁾ i w niektórych pracach badawczych¹¹⁻²⁰⁾.

Nas interesuje przede wszystkim poddawanie wody surowej w przepływie krótkotrwałemu działaniu fal elektromagnetycznych czy pól magnetycznych przed procesem odparowywania.

W tym sposobie poprawiania wody należy rozróżnić dwa wyodrębniające się kierunki. Pierwszy — to zastosowanie mikrowyładowań, drugi — zastosowanie pól magnetycznych lub fal elektromagnetycznych, wytworzonych przez solenoid zasilany prądem stałym lub zmiennym, a działających indukcyjnie na wodę surową.

Jednym z pierwszych pomysłów dotyczących zastosowania mikrowyładowań jest patent R. H. Smitha i A. B. Abbotta⁵⁾ oraz prace A. Splittgerbera¹¹⁾. Sposób ten polega na wytworzeniu słabych wyładowań elektrycznych przez kulkę szklaną, zawierającą rtęć w próżni (3 — 7 mm Hg) lub w atmosferze neonu. Kulka taka, tzw. „tonizator” lub „boja”, umieszczona

w przewodzie wodnym i poruszana stale w przepływającej wodzie, powoduje na skutek ruchu rtęci mikrowyładowania. Wyładowania te, wytwarzając fale rzędu 5912 — 3651 Å mają wpływać na postać osadu wydzielającego się z wody podczas pracy kotła w ten sposób, że zamiast narostów kamienia kotłowego powstawać ma łatwo usuwalny muł. Sole rozpuszczone w wodzie tracą jakoby swe własności krystalizowania w formie osadu zwartej i przylegającej.

Zagadnienie to badali inni jeszcze autorzy, wysuwając własne wnioski i sprostowania.

Badania E. J. B. Willeya¹²⁾ na ogół zgadzają się ze sprostowaniami Splittgerbera. Poza tym autor ten obok ilościowego zmniejszenia się narostów kamienia stwierdził zmiany jakościowe pod względem formy wytrączanych kryształów, wykrywając w osadzie oprócz kalcytu obecność kryształów aragonitu. Willey badał również wpływ koloidów na działanie omawianych mikrowyładowań, przy czym stwierdził on fakt, że koloidy dodatnie są bardziej pobudzane indukcyjnie przez mikrowyładowywanie (szybsza koagulacja) niż koloidy ujemne, a ślady tych koloidów mogą już dawać efekt pozytywny w oddziaływaniu mikrowyładowań w procesie wytrącania z wód naturalnych osadów wapniowych i magnezowych.

E. Link¹³⁾ przeprowadzając podobne badania wyrażał pogląd, że te mikrowyładowania naruszają równowagę jonową soli rozpuszczonych w wodzie, co wywiera działanie hamujące na wzrost wytrączanych kryształów tych soli.

Drugi sposób działania falami elektromagnetycznymi polega, jak już wspomniano, na przepuszczaniu wody przez pole elektromagnetyczne solenoidu. Dziedzina ta jest jeszcze głównie domeną patentów (aparat belgijski „CEPI”, angielski „Superstat” i in.).

Th. Vermeiren¹⁾, autor jednego z pierwszych patentów tego typu aparatów, przypisuje działanie osiągane w procesach krystalizacji przy stosowaniu podobnych urządzeń indukcyjnie wywołanemu przyspieszeniu ruchu elektronów w cząsteczkach, na które działa pole elektryczne lub magnetyczne.

F. A. Friedel¹⁴⁾ przeprowadza obszerne rozważania na temat wpływu pól dia- i paramagnetycznych na sposób tworzenia się zarodków krystalicznych z soli rozpuszczonych w wodzie. Zjawisko rozpadu struktury makrokrystalicznej wypadającego osadu, względnie zapobieganie tworzeniu się kamienia, stara się on wytłumaczyć zmianą tych pól pod względem ich kierunku i natężenia, spowodowaną bądź działaniem aparatu typu omawianego, bądź „tonizatorem”. Friedel zastanawia się nad wpływem samej cząsteczki wody, przypuszczając, że przy jej dipolowej budowie wpływ ten jest możliwy. Doświadczania, które były dotąd przeprowadzane z aparatem typu „CEPI” (np. w cukrownictwie — ochrona wyparek przed inkrustacjami powodowanymi przez sole nieorganiczne) nie wykazały według Friedela działania na roztwory nieelektrolitów, w tym przypadku cukru, który zachowywał swoje normalne własności krystalizacyjne. Autor przypuszcza więc, że elektromagnetyczna indukcja działa przeważnie na grupy aktywne mogące ulegać dysocjacji elektrolitycznej.

W innej swojej pracy¹⁵⁾ Friedel sugeruje, że indukcyjne przyspieszenie elektronów powoduje zmiany momentu dipolowego cząsteczek wody, które w związku z tym uzyskują zdolność silniejszego przyciągania jonów powodujących twarzenie wody. Stąd więc skłonność do tworzenia kryształów maleje, przez co narastanie kamienia kotłowego jest utrudnione. Badania w Mainz stwierdziły, jak podaje autor, że z wody surowej o twardości 20°n przy odparowaniu około 1/3 początko-

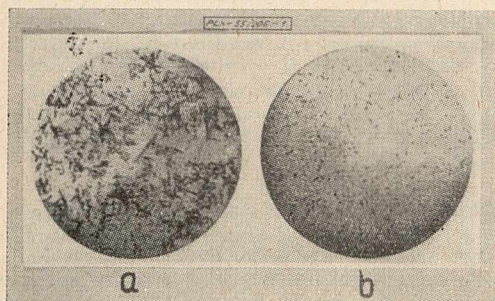
wej objętości sole powodujące twardość wody wypadały z roztworu, podczas gdy ta sama woda po przejściu przez aparat typu „CEPI” pozostawała klarowna.

F. Piccardi¹⁶⁾ sądzi podobnie, że efekt działania kulek szklanych z wypełnieniem rtęciowo-neonowym polegać musi na oddziaływaniu pól elektrycznych i elektromagnetycznych poprzez spolaryzowany i zdeformowany dielektryk.

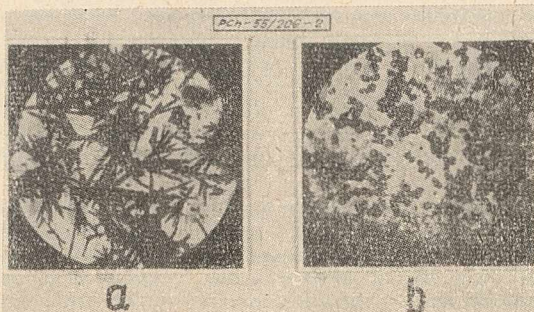
Do interesujących prac należy zaliczyć również badania G. Seelmeyera¹⁷⁾ i P. Brüninghause¹⁸⁾, którzy ba-

Tak więc K. Hofer niezależnie od swoich badań nad mikrowyładowaniami tonizatorów¹⁹⁾ prowadził badania z falami radiowymi²⁰⁾ o długości fali 19 — 2500 m, otrzymując podobne rezultaty, czyli wyraźne różnice w formie wytrącających się kryształów. Wykazują to mikrofotografie na rys. 2.

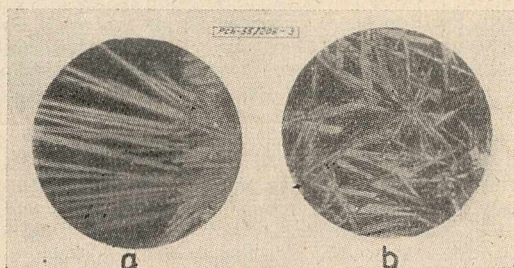
Nie mniej charakterystyczne wyniki otrzymał A. P. Kapustin²¹⁾ przy traktowaniu roztworów substancji organicznych falami ultradźwiękowymi. Pod działaniem tych fal otrzymał on kryształy drobniejsze o połamanych mniej wykształco-



Rys. 1. Forma wytrączanych kryształów soli wywołujących twardość wody:
a) z wody surowej
b) z wody uprzednio elektryzowanej przez indukcję (wg. P. Brüninghause¹⁸⁾)



Rys. 2. Forma wytrączanych kryształów CaCO_3 z wody o 10^n twardości węglanowej
a) z wody nie elektryzowanej
b) z wody traktowanej falami radiowymi (wg. K. Hofera²⁰⁾)



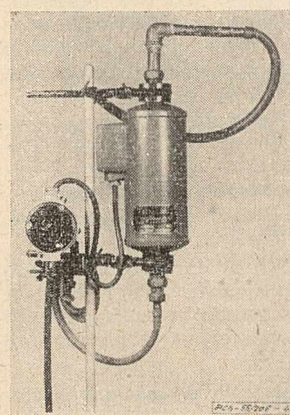
Rys. 3. Forma wytrączanych kryształów mentolu
a) bez wpływu fal
b) pod działaniem ultradźwięków (wg. A. P. Kapustina²¹⁾)

dali zarówno działanie fal elektromagnetycznych wytwarzanych przez wyżej wspomniany „tonizator” jak i działanie pól wytwarzanych przez elektromagnesy. Dla pierwszego przypadku znaleźli oni, że kulki szklane (zawierające rtęć w próżni lub atmosferze neonu) pokryte lakiem, a więc nie emitujące na zewnątrz fal świetlnych, wykazują nie mniejsze działanie. Stwierdzili również, że nie jest nawet konieczne wypełnianie kulki neonem czy rozrzedzonym powietrzem, bowiem zwykle powietrze w kulce tonizatora daje podobne rezultaty. Analogiczne działanie powodują również pola wytworzone przez elektromagnesy. Najsilniejsze jednak efekty otrzymano przy wspólnym działaniu tych dwóch rodzajów fal. Z badań tych autorów wynika również, że traktowanie wody falami elektromagnetycznymi nie musi być prowadzone w miejscu odparowywania, ale gdziekolwiekby, np. w jakimś urządzeniu centralnym. Według P. Brüninghause¹⁸⁾ bowiem cząsteczki wody pod działaniem pól elektrycznych ulegają silnej i dość trwałej aktywacji, w wyniku której rozpuszczone i zdysocjowane w wodzie sole tracą swe siły powodujące zdolności krystalizacyjne, tak że podczas późniejszego odparowywania wody wytrącają się one raczej w formie bezpostaciowej. Ilustruje to mikrofotografia na rys. 1.

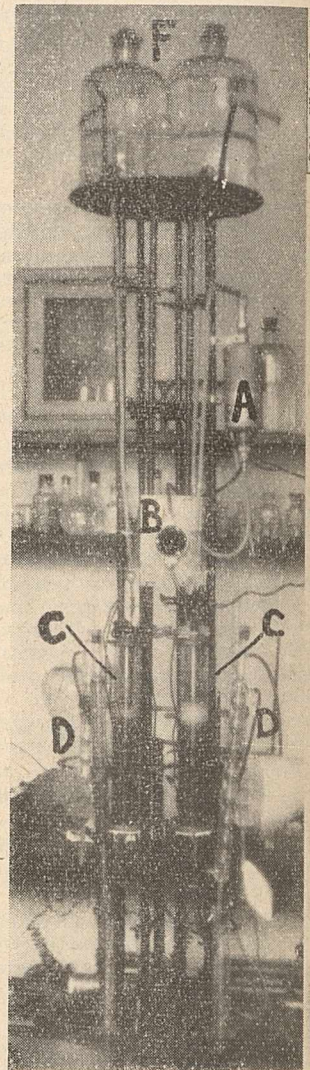
Ponadto w przypadku fal elektromagnetycznych ultrakrótkich ($3 \cdot 10^6$ — $3 \cdot 10^9$ kHz) zdołano uchwycić pewne zmiany (obniżenie 3 — 5%) stałej dielektrycznej wody traktowanej takimi falami.

Omawiane zagadnienia z uwagi na pewne możliwości zastosowań praktycznych oraz na bardzo ciekawe, choć nie wyjaśnione jeszcze właściwie podstawy teoretyczne, interesują wielu badaczy. Jednakże prace badawcze, głównie z przyczyn braku tych podstaw teoretycznych, okazują się nieraz bardzo trudne do przeprowadzenia. Niewątpliwie istnieć muszą dla poszczególnych przypadków jakieś optymalne warunki, które dawałyby efekt pożądany.

Należy tu jeszcze wspomnieć o próbach traktowania wody innymi rodzajami fal przed procesem krystalizacji soli w niej rozpuszczonych.



Rys. 4. Aparat elektromagnetyczny „CEPI” (z lewej strony — lampka kontrolna)



Rys. 5. Zestaw aparatury do laboratoryjnych badań porównawczych nad działaniem aparatu „CEPI”

nych igłach, których odłamki kryształów tworzyły jakby nowe centra krystalizacji (rys. 3). Autor ten przedstawia obiektywnie wyniki swoich badań bez prób interpretacji teoretycznej, traktując je jako pomnożenie faktów eksperymentalnych, które w sumie mogą dać podbudowę do opracowania podstaw teoretycznych całego zagadnienia.

Część doświadczalna

1. Wstępne badania laboratoryjne*)

Pierwsze próby naszych badań miały na celu eksperymentalne sprawdzenie działania jednego z patentowanych zagranicznych aparatów elektromagnetycznych oferowanych do poprawiania wody do zasilania kotłów parowych.

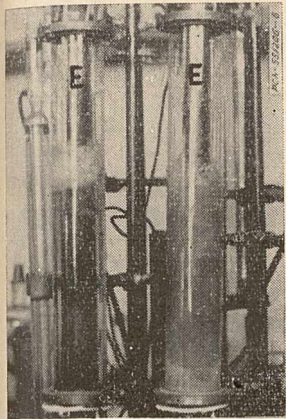
Elektromagnetyczny aparat „CEPI” firmy belgijskiej Epuro (rys. 4) w zewnętrznym swym wyglądzie jest grubościennym walcem metalowym zaopatrzonym w rurkę dopływową i odpływową, przez które doprowadza się wodę w przepływie. Do badań zastosowano najmniejszy typ laboratoryjny o wymia-

*) Przy współpracy mgr W. Nowakowskiego.

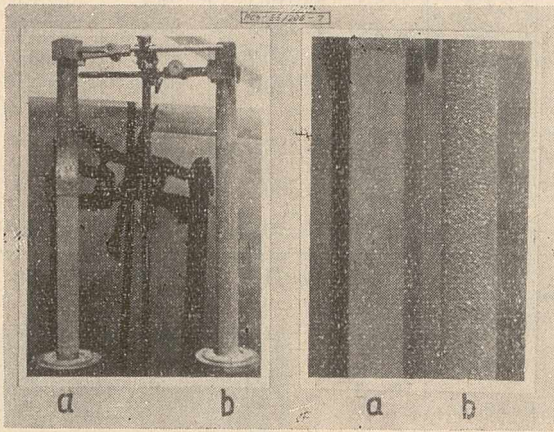
rach 210 × 110 mm i o wydajności 1,6 m³/godz. Aparat podczas pracy włączony jest w obwód zwykłego prądu sieciowego (220 V, 50 okr).

Całkowity zestaw aparatury doświadczalnej mającej na celu sprawdzenia skuteczności działania aparatu „CEPI” przedstawiono na rys. 5.

Aparat „CEPI” A zaopatrzony w lampkę kontrolną B połączony jest z jedną z dwóch rur szklanych (w oprawkach metalowych) C, w których wrze woda. Para wodna odprowadzana



Rys. 6. Płomieniówki zmontowane w rurach szklanych (podczas pracy aparatury (rys. 5))



Rys. 7. Osad kamienia kotłowego na płomieniówkach a) z wody nie elektryzowanej b) z wody elektryzowanej

jest przez chłodnice D. Wewnątrz rur szklanych znajdują się odcinki rur parowozowych, tzw. płomieniówek E (rys. 6). Rurki te (płomieniówki) w pierwszych próbach ogrzewane były wewnątrz spiralą elektryczną, co dawało możliwość dokładnej regulacji ogrzewania, tak ważnej przy prowadzeniu prób porównawczych. W dalszych doświadczeniach ogrzewanie elektryczne zastąpiono palnikami gazowymi, aby uniknąć jakichkolwiek dodatkowych wpływów pól elektromagnetycznych. W tym przypadku regulacja intensywności ogrzewania odbywała się za pomocą kontrolowania szybkości wpływu destylatu z chłodnic. Wodę doprowadzano z góry z wycechowanych butli F (rys. 5). Parę po skropleniu w chłodnicach odbierano do cylindrów miarowych (G).

Badania prowadzono metodą porównawczą badając proces odparowywania wody w dwóch równolegle prowadzonych obserwacjach. W jednej rurze szklanej prowadzono doświadczenia z wodą „nie traktowaną” falami elektromagnetycznymi, w drugiej — z wodą po przejściu przez aparat „CEPI”. Badaniom poddawano warszawską wodę wodociągową (twardość 8 — 10°n, w tym 2 — 3°n twardości niewęglanowej) oraz specjalnie sprowadzaną z innych terenów wodę twardą (25°n twardości niewęglanowej i ok. 10°n twardości węglanowej).

Obserwowano przede wszystkim formę i sposób osadzania się kamienia na płomieniówkach.

W tych wstępnych doświadczeniach orientacyjnych dały się zauważyć pewne różnice w samym wyglądzie osadu narośniętego na płomieniówkach. Różnice te mniej lub bardziej wyraźne w różnych seriach doświadczeń wykazały, że woda o wysokiej twardości po przejściu przez aparat „CEPI” dawała na rurkach osad o zewnętrznym wyglądzie jakby bardziej grubokrystalicznym, osadzony równomiernie na całej powierzchni, natomiast woda „nie traktowana” — osad w formie zbitego kamienia kotłowego, gromadzący się grubszą warstwą narostów w górnej części rurek na granicy fazy ciekłej. Różnice te dają się zauważyć na fotografii (rys. 7).

Na podstawie tych pierwszych doświadczeń laboratoryjnych nie można było jednak definitywnie stwierdzić faktu, ażeby zamiast kamienia wytwarzał się w przeważającej ilości muł drobnokrystaliczny. Nie dały bowiem wyraźnych sugestii wykonane bilanse i obliczenia porównujące ilości osadów w postaci mułu i kamienia w obu badanych przypadkach. W korespondencji i rozmowie z przedstawicielami firmy eksportującej aparaty „CEPI” poinformowano nas, że podobne badania typowo laboratoryjne prowadzono także i u nich, i to również nie zawsze z pomyślnymi wynikami. Szczególnie dotyczyło to wody o wysokich twardościach niewęglanowych, do których jakoby aparat „CEPI” mniej się nadaje. Dopiero badania

na skalę techniczną dawały u nich dobre rezultaty, które i u nas mogłyby dać odpowiedź co do przydatności metody w technice.

Postanowiono zatem w porozumieniu z Ministerstwem Kolei przystąpić do próbnych doświadczeń na skalę techniczną.

2. Badania techniczne na parowozach doświadczalnych*)

W związku ze współpracą z Ministerstwem Kolei oraz z Instytutem Naukowo-Badawczym Kolejnictwa zainstalowano aparat „CEPI” w jednej z parowozowni w celu przeprowadzenia doświadczeń próbnych nad jego zastosowaniem do poprawiania wody zasilającej kotły parowozowe**).

Założeniem było prowadzenie prób porównawczych na dwóch parowozach. Jeden zasilany był wodą nieelektryzowaną, drugi wodą przepuszczoną uprzednio przez aparat. Badania

*) W tej części badań ze strony IChO oprócz autorów brał udział również mgr W. Nowakowski.

**) Ze strony Ministerstwa Kolei akcję organizował mgr inż. J. Kwapiszewski.

Tablica 1. Zestawienie wyników komisyjnych oględzin wnętrza kotłów parowozów doświadczalnych

Parowóz doświadczalny	Czas pracy dni	Liczba przejechanych km	Ilość wody zużytej m ³	Charakterystyka stanu kotła	
				Warstwa kamienia na skrzyni ogniowej	Inne dane charakterystyczne
Zasilany wodą nie elektryzowaną	73	5639	2064	{ do 2 mm; Ściany boczne — do 1,5 mm	{ Ściagi i zespórki — osad do 0,5 mm Rury w walczaku — osad ok. 0,5 mm
	117	11313	—	{ do 2,5 mm; Ściany boczne do 2 mm	{ Ściagi i zespórki — osad ok. 0,5 mm
	246	20395	—	{ do 3 mm; Ściany boczne 2, 5 — 3 mm	{ Ściagi i zespórki — osad do 1 mm Walczak, płomienice i płomieniówki przy ścianie sitowej — osad do 3 mm
Zasilany wodą elektryzowaną	115	11000	2217	{ 1 — 1,5 mm (kamień kruchy). Ściany boczne — nalot drobnokryst. ~ 0,1 mm	{ Ściagi i zespórki wolne od kamienia; walczak czysty
	191	18284	3903	{ 2 mm (łatwo łupliwy); Ściany boczne — nalot do 1,5 mm	{ Ściagi i zespórki — nalot chropowaty; rury walczakowe czyste z lekkim szarym nalotem

Tablica 2. Zestawienie wyników analiz porównawczych mułu i kamienia kotłowego z parowozów doświadczalnych (Analizy wykonane przez Instytut Naukowo-Badawczy Kolejnictwa)

Parowóz doświadczalny	Próbka		Woda odmulin		Wilgotność %	Subst. organ. %	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	SO ₄ '' %
	Określenie	Nr próbki lub miejsce pobrania	pH	Alkaliczność (0,1 n HCl)							
Zasilany wodą nie elektryzowaną	muł	1	8,2	2,4	3,3	10,3	8,2	57,1	14,2	5,5	ślady
	"	2	8,2	2,6	3,4	10,6	9,5	67,2	8,4	1,5	"
	"	3	8,2	3,8	1,6	10,7	7,2	58,8	16,3	3,4	"
	"	4	8,3	6,3	1,4	10,2	7,0	58,2	15,3	2,7	"
	kamień	tył skrzyni ogn.	—	—	0,4	1,5	16,0	0,5	37,0	0,6	43,9
	"	przód skrzyni ogn.	—	—	0,9	2,0	13,7	1,3	32,5	2,2	46,2
	"	rusztowiny	—	—	0,2	1,5	0,6	1,0	64,2	2,0	2,5
	"	walczak pod zaworem zasil.	—	—	0,7	0,8	0,5	0,9	51,7	2,2	2,3
Zasilany wodą elektryzowaną	muł	1	8,1	3,1	5,0	11,2	7,0	70,1	4,2	0,4	ślady
	"	2	8,1	5,2	5,0	9,3	8,0	70,0	4,5	0,3	"
	"	3	8,1	5,0	5,9	11,0	8,6	70,6	3,4	0,3	"
	kamień	skrzynia ogn. i załom	—	—	1,2	2,0	4,7	0,8	41,7	4,6	44,9
	"	skrzynia ogn. i załom	—	—	0,1	1,4	1,9	2,5	48,3	3,4	43,0
	"	rusztowiny	—	—	0,1	1,0	0,4	1,7	58,0	4,2	1,3

prowadzono na terenie jednej ze stacji kolejowych z wodą studzienną o następujących własnościach:

Twardość węglanowa — 9,2°n

Twardość niewęglanowa — 2,8°n

Zawartość Fe — 0,8 mg/l

Utlenialność — 3,8 mg KMnO₄/l

Oba parowozy tej samej serii pracowały tylko na terenie wspomnianej stacji w pracy manewrowej.

Niestety nie udało się ich uruchomić równolegle, tj. w jednakowym czasie. W związku z tym oraz z trudnościami w utrzymywaniu stałej kontroli naukowo-technicznej wszelkie pomiary ilości wody, węgla, mułu oraz pobieranie próbek wody i mułu w czasie pracy parowozu (prowadzone zresztą przez bardzo ofiarny zespół pracowników parowozowni) mają raczej wartość względną. Istotne natomiast stwierdzenie wyników doświadczeń polegało na okresowych (co 2 do 3 miesięcy) komisyjnych badaniach wewnątrz kotłów oraz na analizach kamienia i mułu kotłowego wykonanych już poza terenem doświadczeń.

Z powyższych oględzin komisyjnych*) sporządzono ogólne zestawienie, które przedstawia tablica 1.

W zestawieniu tym uwidacznia się pewien wpływ traktowania wody falami elektromagnetycznymi, ponieważ, jak widać z danych liczbowych, warstwa kamienia na ścianach skrzyni ogniowej na ogół szybciej wzrasta w przypadku wody nieelektryzowanej.

Wyniki uwidocznione w tabl. 1 nie mogą być jeszcze wystarczająco przekonujące przede wszystkim ze względu na wyżej wymienione trudności, jakie zachodziły w utrzymaniu stałej kontroli technicznej podczas długotrwałej pracy parowozów. Nie mniej doświadczenia te należy traktować jako pierwszą orientacyjną próbę w skali technicznej, która daje pewne wytyczne do dalszego prowadzenia prac w tym kierunku.

Analizy kamienia i osadu kotłowego z wyżej opisanych doświadczeń, wykonane przez Instytut Naukowo-Badawczy Kolejnictwa**) przedstawiają się wysoce interesująco, jak wykazuje tablica 2.

Przy porównywaniu wyników podanych w tablicy 2 widać dość wyraźne różnice w składzie mułu i kamienia kotłowego w obu parowozach doświadczalnych.

*) W oględzinach komisyjnych brali udział przedstawiciele Min. Kolei, PKP, Instytutu Chemii Ogólnej, Instytutu Naukowo-Badawczego Kolejnictwa i Politechniki Warszawskiej.

**) Mgr J. Łuczak i współpracownicy.

Rozpatrując kolejno poszczególne kolumny tablicy można stwierdzić:

1) Odczyn wody z nad odpuszczonego z parowozu mułu oraz alkaliczność wyrażona w ml 0,1 n HCl nie wnoszą nic charakterystycznego do zestawień.

2) Wilgotność i zawartość substancji organicznych, wykazując oczywiście wyraźnie większe wartości dla mułu niż dla kamienia kotłowego, mają na ogół dość podobne wartości.

3) Natomiast charakterystyczna jest zawartość SiO₂ w kamieniu kotłowym, która wykazuje znacznie większą wartość (około 4 — 5-krotną) dla kamienia z kotła pracującego na wodzie nie elektryzowanej. W mule krzemionka występuje na ogół w podobnych ilościach dla obu przypadków.

4) Zawartość Fe₂O₃ i Al₂O₃ jest wyraźnie większa (o około 15%) w mule z kotła pracującego na wodzie elektryzowanej.

5) CaO i MgO występuje wyraźnie w większych ilościach (około 3— 4-krotnie więcej CaO i 10-krotnie więcej MgO) w mule kotła pracującego na wodzie zwykłej; natomiast kotły zasilane wodą elektryzowaną zawierają na ogół więcej tych związków w kamieniu (CaO około 30% i Mg około 50%).

6) Siarczany, jak można było przewidzieć, występują przeważnie w kamieniu, przy czym w obu porównywanych przypadkach nie widać charakterystycznych różnic.

Pełna analiza wody nie mogła być przez nas wykonana z powodu trudności pobierania, przechowywania i przesyłania poszczególnych prób wody.

Skróconą analizę wody, zasilającej kotły przedstawia tablica 3.

Tablica 3. Wyniki badania wody zasilającej kotły parowozowe

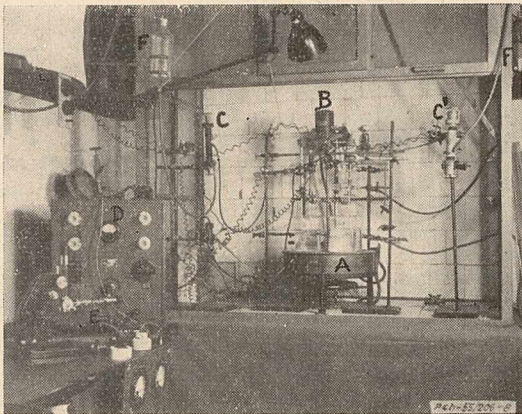
pH	Twardość węglanowa °n	Twardość ogólna °n	Cl' mg/l	SO ₄ '' mg/l
7,3 - 7,9	7,5 - 12,6	9,0 - 16,6	15,0 - 18,4	34,0

Wyniki badania wody kotłowej (tabl. 4) chociaż niekompletne (z przyczyn wyżej wymienionych) przedstawiają się szczególnie interesująco w porównaniu z analizami mułu i kamienia kotłowego (tabl. 2). Jeśli zawartość chlorków w wodach kotłowych uważać za cechę charakterystyczną dla stopnia zateżenia wody w kotle, to z wyników badań należy stwierdzić, że wody uprzednio elektryzowane pozostawiają w wodzie kotłowej nawet przy wyższym zateżeniu na ogół większą twardość niż wody nieelektryzowane.

Tablica 4. Wyniki badania wody kotłowej (Analizy wykonane przez pracowników PKP)

Nr kolejny	Próbka wody	Twardość węglan. °n	Twardość ogólna °n	Cl ⁻ mg/l
1	nie elektryz.	5,05	6,95	231,3
2	„	1,10	7,90	115,0
3	elektryzo-	2,6	10,25	152,0
4	wanej	3,8	11,35	380,0
5	„	4,3	20,60	410,0
6	„	8,4	10,65	18,0

Podane w tablicy 4 charakterystyczne własności wody kotłowej odpowiadałyby wynikom badań mułu i kamienia (tabl. 2), z których można byłoby już sądzić o pewnej zdolności „zatrzymywania” w roztworze soli wapnia i magnezu przez wodę elektryzowaną, co w tym przypadku byłoby zgodne z wynikami badań podanych przez Friedela¹⁵⁾.



Rys. 8. Zestaw aparatury doświadczalnej do badań podstawowych

Sprawa prowadzenia dalszych badań na skalę techniczną na różnych typach wód surowych ma być zadecydowana przez Ministerstwo Kolei. Z naszej strony, z uwagi na zainteresowanie i możliwość zastosowania omawianych zjawisk w pewnych dziedzinach naszego przemysłu, postanowiono podejść z innej strony do tego zagadnienia, podejmując próby wpływu pól elektromagnetycznych w procesie krystalizacji soli na drodze innego rodzaju doświadczeń laboratoryjnych.

3. Próby badań podstawowych nad formą wytrącania się kryształów CaCO_3)

Celem tych badań było przeprowadzenie doświadczeń nad procesem krystalizacji węglanu wapniowego w próbach porównawczych, tj. z wodą o ustalonym składzie (twardość węglanowa, stopień zanieczyszczeń) poddawaną działaniu pól elektromagnetycznych lub magnetycznych i z taką samą wodą nie poddawaną działaniu tych pól. Badania prowadzono w ustalonych warunkach pod względem składu zanieczyszczeń wody, stopnia i szybkości jej odparowania (intensywności ogrzewania) i mieszania cieczy. Wytrącone kryształy badano za pomocą mikroskopu, a z charakterystycznych preparatów wykonywano mikrofotografie.

Zestaw aparatury doświadczalnej przedstawia fotografia na rys. 8.

Zestaw ten składa się z łaźni wodnej (A), silnika elektrycznego z regulacją obrotów (B), sterującego równoległe dwoma mieszadłami, umieszczonymi w jednakowych zlewkach o pojemności 1 litra. W każdej zlewce umieszczono termometr, statyw z silnikiem uziemiono. Badana woda przepływała przez dwie rurki metalowe (C i C'), odcinki ocynkowane rur wodociągowych z nawiniętymi zwojami drutu emaliowanego o długości 78 m i grubości 0,8 mm. Zwoje jednej z cewek włączono do prądu z sieci poprzez prostownik (D) i amperomierz Multavi II (E).

Początkowo prowadzono badania z prądem zmiennym (10, 20, 40 V), ponieważ jednak w tych warunkach nie osiągnięto specjalnie charakterystycznych wyników, w dalszych bada-

niach zastosowano prąd z prostownika o napięciu 20 V i natężeniu 2,2 A.

Całość zestawu aparatury poza prostownikiem i amperomierzem umieszczono w oszklonej zamkniętej szafce wyciągowej. Do badania otrzymanych kryształów używano mikroskopu metalograficznego f-my C. Reichert (Wiedeń) z oświetleniem bocznym o powiększeniu około 400-krotnym.

Badania prowadzono, jak wspomniano wyżej, sposobem porównawczym, prowadząc krystalizację CaCO_3 przez jednocześnie odparowanie dwóch próbek wody w jednakowych warunkach pomiarów, przy regulacji szybkości obrotu mieszadeł oraz przyrostu temperatury przy początkowym ogrzewaniu.

Wodę, z którą prowadzono badania, utwardzano za pomocą węglanu wapniowego, przeprowadzając przez jego zawieszinę wodną dwutlenek węgla. Woda miała zatem tylko twardość węglanową, której wartość po przesączeniu i odpowiednim rozcieńczeniu wahała się zawsze w granicach 17 — 18°n.

Do wody utwardzonej dodawano soli żelazawych (Fe SO_4) w ilości około 0,4 mg Fe/l mogących działać jako koloid dodatni, co zgodnie z wynikami doświadczeń Willeya¹²⁾ oraz Splittgerbera¹¹⁾ dawało większą gwarancję uzyskania wyników pozytywnych.

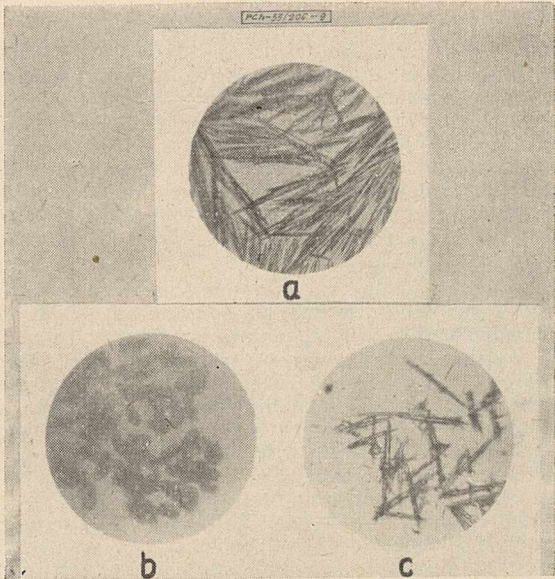
Tak spreparowaną wodę wlewano do umieszczonych w górze dwóch zbiorników (rys. 8, F), z których powoli przeprowadzano ją spływem do dwóch litrowych zlewek poprzez uzwojone rurki. W drodze do jednej zlewki woda przepływała przez rurkę, w której uzwojenie włączony był prąd elektryczny. Do drugiej zlewki woda spływała bądź bezpośrednio, bądź też przez taką samą rurkę, lecz nie pozostającą pod działaniem prądu.

Po równoczesnym odparowaniu około 0,5 l wody z każdej zlewki (zawsze jednakowo we wszystkich równoległych próbach) zbierano próbki kryształów wytrąconego osadu z powierzchni cieczy i z dna zlewki. Kryształy po wysuszeniu na powietrzu (na szkiełkach) badano przez porównanie pod mikroskopem, a bardziej charakterystyczne preparaty fotografowano.

Wyniki doświadczeń przedstawiają się jak następuje:

W badaniach z prądem zmiennym (50 okr., 10, 20, 40 V), jak zaznaczono wyżej, nie zdołano uchwycić żadnych charakterystycznych efektów. Natomiast z prądem stałym z prostownika o napięciu 20 V i natężeniu 2,2 A uzyskano wyraźnie widoczne różnice w wyglądzie kryształów pobranych z powierzchni odparowanej cieczy. Rys. 9 przedstawia mikrofotografie tych kryształów.

Z wody nieelektryzowanej wytrącały się zawsze kryształy w formie długich igieł (rys. 9a), natomiast z wody elektryzo-



Rys. 9. Forma wytrącanych kryształów CaCO_3

a) z wody nie elektryzowanej
b i c) z wody elektryzowanej

wanej (poddawanej działaniu pola solenoidu) kryształy były zawsze mniej wykształcone i bardziej beładnie ułożone. Czasem występowały one w formie bezpostaciowej (rys. 9b), jakby powstrzymane we wzroście i „porażone” prądem, czasem — wykazywały charakterystyczne narosty drobnych kryształków na dużych igłach (rys. 9c).

¹⁾ Przy pomocy eksperymentalnej L. Turkiewicza.

W celu sprawdzenia omawianego już wpływu soli żelaza na wynik prowadzonych doświadczeń wykonano badania bez dodatku soli Fe^{2+} w wodzie elektryzowanej oraz ze zwykłą domieszką tych soli (0,4 mg Fe/l) w wodzie nie elektryzowanej. W wyniku otrzymano dla obu przypadków zwykle długie kryształy, charakterystyczne dla wody nieelektryzowanej, co stwierdzało wyraźnie możliwość efektywnego wpływu soli żelaza w prowadzonych doświadczeniach.

Z drugiej strony próbowano zbadać wpływ związków krzemu, jako koloidu ujemnego, jednego z naturalnych składników wód surowych. Dodatek krzemianu sodowego do wody w ilości odpowiadającej zawartości około 10 mg SiO_2/l dał wynik negatywny — żadnych różnic w formie krystalicznej osadu nie stwierdzono.

Wyniki te pokrywałyby się z badaniami Willeya¹²⁾, który stwierdził pozytywny wpływ koloidów dodatnich, a negatywny — ujemnych.

W związku z tym należy zaznaczyć, że równoległe doświadczenia z warszawską wodą wodociągową nie dały pożądanych rezultatów — żadnych różnic w formie wytrączanych kryształów nie zauważono. Nie jest wykluczone zatem, że brak wyników pozytywnych w doświadczeniach z tą wodą można by przypisać między innymi właśnie obecności SiO_2 i działaniu hamującemu tego koloidu ujemnego.

Zacieranie się różnic w formie kryształów zauważono również przy zmianie materiału uzwojonych rurek metalowych, w których wytwarzano pole magnetyczne. Np. użycie zamiast ocynkowanych rurek żelaznych (odcinki rur wodociągowych) rurek miedzianych powodowało, że zmian w formie kryształów nie dało się zauważyć.

Należy podkreślić, że utrzymanie odpowiednich, właściwych warunków doświadczenia dla uzyskania pozytywnych wyników było na ogół zadaniem trudnym. W pewnej liczbie doświadczeń otrzymane różnice w zewnętrznej formie kryształów były nieznaczne, a nawet czasem ledwie widoczne. Jednakże w żadnym przypadku nie uzyskano wyników, które dawałyby efekt przeciwny. Zawsze długie czyste kryształy otrzymywano z wody nie elektryzowanej, a równocześnie krótkie, czasem mieszanym beładnie z dłuższymi — z wody elektryzowanej.

W tym stadium badań z przyczyn od nas niezależnych prace eksperymentalne musiano przerwać. Nie zdołano zatem przeprowadzić badań w zmienionych warunkach doświadczeń, przy zastosowaniu innego rodzaju prądów oraz innych składników wód surowych.

Próby dotychczasowe narzucają tylko pewien kierunek badań, których dalsze rozwinięcie byłoby wskazane.

Dyskusja wyników i wnioski

Całość pracy niniejszej należy traktować jako badania wstępne, które wykazały realne możliwości wpływania za pomocą pól elektromagnetycznych na proces krystalizacji przy indukcyjnym ich działaniu nie w czasie procesu, a przed jego przebiegiem. Większość wyników tych badań jest raczej natury jakościowej. Nie zdołano jeszcze stwierdzić zdecydowanie zależności liczbowych, ani nie określono w sposób ilościowy wpływu różnych czynników na omawiany proces.

Pomimo to nasze dotychczasowe badania doprowadziły do następujących wniosków.

Początkowe badania z aparatem elektromagnetycznym „CEPI”, zarówno laboratoryjne jak i na skalę techniczną, sugerują możliwość wpływu pól elektromagnetycznych na formę i postać wytrączanych z wody kryształów. W skali laboratoryjnej dawały się zauważyć różnice w formie osadzania się kryształów na odcinkach płomieniówek parowozowych; w skali technicznej — poza różnicami w szybkości narastania kamienia na skrzyni ogniowej kotła parowozowego i innych jego części (mniejsza szybkość narastania kamienia z wody „elektryzowanej”) stwierdzono dość charakterystyczne różnice w składzie mułu i kamienia kotłowego, otrzymanego na parowozach doświadczalnych, jak również i w wynikach analizy wody kotłowej. Szczególnie interesująca jest mniejsza zawartość związków krzemu w kamieniu kotłowym otrzymanym z wody elektryzowanej, co należy uważać za wynik pozytywny, oraz większe zawartości soli żelaza w próbkach tego kamienia. Tę ostatnią właściwość należałoby uważać raczej za objaw niekorzystny, sugerujący możliwość korozji. Dalsze charakterystyczne różnice w składzie — to kilkakrotnie mniejsza zawartość soli wapnia i magnezu w mułe wody elektryzowanej, przy pewnej przewodzie tych związków w kamieniu z tej wody. Jednocześnie wyniki badania wody kotłowej sugerują logicznie powiązany z powyższymi uwagami wniosek —

skłonności do zatrzymywania soli wapnia i magnezu w roztworze przez wodę elektryzowaną.

Badania powyższe, przeprowadzone we współpracy z Ministerstwem Kolei i Instytutem Naukowo-Badawczym Kolejnictwa, jako pierwsze tego typu doświadczenia zakrojone na skalę techniczną, miały jeszcze szereg niedociągnięć (przede wszystkim trudności w zorganizowaniu odpowiedniej stałej kontroli naukowej i technicznej). Nie mniej jednak badania te dały pewne ogólne naświetlenie zjawisk w sensie wytyczenia kierunku dalszych badań zarówno laboratoryjnych jak i technicznych.

Efekty eksperymentalne próbnych laboratoryjnych badań podstawowych należy uważać również za interesujące. Stwierdzono inną formę krystalizacji węglanu wapnia w przypadku poddawania roztworu uprzednio działaniu pola solenoidu. W porównaniu z wynikami Brüninghausa¹⁸⁾, Hofera¹⁹⁾ i Kapustina²¹⁾ (porówn. rys. 1, 2 i 3) widać podobieństwo efektów z wynikami naszych doświadczeń (rys. 9). We wszystkich omawianych przypadkach widać wpływ różnego rodzaju fal elektromagnetycznych czy też ultradźwięków na formę wytrąconych kryształów w kierunku powstawania kryształów mniej wykształconych lub zbliżonych do formy bezpostaciowej.

Wyniki opisanych doświadczeń sugerują dalszy kierunek badań jako plan pracy na przyszłość:

1. Znaleźć optymalne warunki dla stosowania różnego rodzaju fal elektromagnetycznych i pól magnetycznych pod względem następujących parametrów:

- a. optymalne parametry dla stosowanych prądów elektrycznych (natężenie pola, prąd stały czy zmienny, prądy różnej częstości itp.),
- b. materiał rurek uzwojonych podlegających działaniu prądu, tj. przewodów, przez które przepływa woda przed odparowaniem i procesem krystalizacji soli.

2. Zbadać różne rodzaje wód surowych i preparowanych, traktując każdą z nich indywidualnie pod względem powyższych parametrów.

3. W związku z sugestiami prof. W. Świątosławskiego^{*)} o współdziałaniu w opisanych procesach substancji o rozdrobnieniu tzw. submikrokoloidów (10^{-7} — 10^{-5} cm) oraz wynikami badań Willeya¹²⁾ dotyczącymi wpływu śladowych koloidów określić, jakiego rodzaju takie substancje i w jakich ilościach są potrzebne do pozytywnego przeprowadzenia procesu.

4. Przeprowadzić pomiary podstawowe pozwalające stwierdzić ewentualne zmiany stałej dielektrycznej (Brüninghaus¹⁸⁾ i momentów dipolowych cząsteczek wody po jej elektryzacji (Friedel¹⁵⁾ oraz wpływ pola elektrycznego na lepkość wody, jako ośrodka polarnego (E. N. Andrade i J. Hart²²⁾).

Przytoczone powyżej kierunki dalszych badań wydają się dość istotne w dążeniu do wyjaśnienia teorii omawianych zjawisk.

W obecnym stadium badań nad tymi zagadnieniami nauka nie rozporządza jeszcze dostateczną liczbą całkowicie pewnych faktów eksperymentalnych, wystarczającą powiązanych z sobą, ażeby można było już w chwili obecnej podjąć próby ścisłego wytłumaczenia tych zjawisk ze strony teoretycznej. Nie mniej fakty te istnieją i oczekują na rozwiązanie podstaw całego zagadnienia zarówno w kierunku teoretycznym jak i zastosowań praktycznych.

Składamy na tym miejscu serdeczne podziękowanie Ministerstwu Kolei za umożliwienie nam przeprowadzenia badań w skali technicznej oraz Instytutowi Naukowo-Badawczemu Kolejnictwa za cenną współpracę w postaci wykonania analiz mułu i kamienia kotłowego.

Otrzymano 15.VII.55

Краткое изложение

Проведены экспериментальные сравнительные исследования (в лабораторном и техническом масштабе) относительно видов осаждения накипи котла и способа кристаллизации CaCO_3 из естественной, водопроводной и воды искусственно препарированной твердости и из этих же вод предварительно индукционно электризованных. Проводилась электризация струи воды, применяя патентованный аппарат „CEPI” (1) и соленой посуды, поселяемый постоянным током (2) (выпрямитель : 20 V, 2,2 A). Технические пробы проводились на экспериментальных паровозах при сотрудничестве Министерства Железных Дорог и Научно-Исследовательского Железнодорожного Института. На основании полученных результатов этих исследований работ установлены реальные возможности

*) Wyrażane w dyskusjach ustnych.

влияния на кристаллизационный процесс соли из воды при помощи предварительной индукционной электризации воды. Представлены направления дальнейшего развития основных исследовательских работ в этой области.

Summary

Experimental comparative investigation (on laboratory and technical scale) on the form of deposited boiler-scale and on the process of CaCO_3 crystallisation from natural water, water of water-supply, and artificially hardened water, as well as from these waters previously electrified by induction, has been described. Electrification of water has been carried out in flow by using: (1) patented electromagnetic apparatus „CEPI”, and (2) a solenoid fed by direct current (rectifier: 20 V; 2,2 A). Technical experiments have been carried out on experimental locomotive boilers in collaboration with Railway Ministry and with the Railway Institute of Research. On the basis of results real possibility has been found of influencing the process of crystallisation of salt from water by previous electrifying the water by induction. The trend of development of further investigation in this field has been outlined.

Literatura

1. Vermeiren Th., *Pat. belg.* 460 560, 489 497 (1945)
2. James G. W., *Water Treatment*, London 1949

3. Seelmeyer G., *Rost und Steinschutz in Niederdruck-Anlagen*, Weinheim 1950
4. Nowakowski W., *Metody oczyszczania wody do zasilania kotłów parowych*, Warszawa 1951, 1953
5. Smith Abbott R. H., *Pat. ang.* 391 865 (1933); *Pat. niem.* 646 060 (1937)
6. Guldager A., *Pat. niem.* 634 380 (1936)
7. Schmalenbach E., *Pat. niem.* 666 700 (1938)
8. Pierpoint A. J., Crouch R. H., *Pat. pol.* 27 967 (1939)
9. Barbier A. J., *Pat. franc.* 857 752 (1940)
10. Crouch R. H., *Pat. amer.* 2 299 964 (1942)
11. Splittgerber A., *Vom Wasser*, **11**, 266 (1936); **12**, 177 (1937)
12. Willey E. J. B., *J. Soc. Chem. Ind.*, **65**, 433 (1946)
13. Link E., *Gas und Wasserfach*, **81**, 410 (1938)
14. Friedel F. A., *Gas und Wasserfach*, **91**, 172 (1950)
15. Friedel F. A., *Der Betrieb?Ekon. für Dampf und Wärme*, (1950), 12
16. Piccardi F., *Kolloid-Z.*, **101**, 121 (1942)
17. Seelmeyer G., *Archiv für Metallkunde*, **1**, 475 (1947)
18. Brüninghaus P., *Archiv für Metallkunde*, **3**, 429 (1949)
19. Hofer K., *Über das Tonisatorverfahren*, Würzburg 1938
20. Hofer K., *Congresso Internazionale di Chimica*, Roma, XII, IV (1939)
21. Kapustin A. P., *Ž. techn. Fiz.*, **22**, 767 (1952)
22. Andrade E. N. da C. Hart J., *Proc. Roy. Soc. London* **A225**, 463 (1954)

Olej płuczkowy jako źródło surowców dla przemysłu chemicznego

T. Gruberski

668.736.8

IChO — Warszawa

Przeanalizowano wyniki badań destylacyjno-kriometrycznych oleju płuczkowego. Omówiono możliwości wydzielenia w stanie czystym tych związków, które w odbieranych frakcjach występują jako składniki główne krystalizacji, jak: naftalen, 2-metylnaftalen, dwufenyl, acenaften, tlenek dwufenylenu i fluoren.

Coraz bardziej rozwijający się przemysł Polski Ludowej stawia przed technologią węglowodnorodnych nowe zadania.

Wzrastająca z roku na rok produkcja koksu, związana z rozwojem hutnictwa, przyczynia się do równoległego zwiększenia ilości surowców węglowodnorodnych (smoła węglowa wysokotemperaturowa). Z drugiej strony rosnące potrzeby przemysłu chemicznego zmuszają zakłady koksochemiczne do przestawienia się na większy i bardziej elastyczny przerób smoły i olejów smołowych dla sprostania nie tylko zapotrzebowaniu na produkty masowe, lecz również na wysokowartościowe substancje o coraz to wyższej jakości i szerszym asortymencie.

Pod względem bogactwa zawartych w nim substancji organicznych szczególnie ciekawie przedstawia się olej płuczkowy. Jest on frakcją smoły węglowej wysokotemperaturowej destylującej w granicach temperatur od około 230° do 300°, o temperaturze zniknięcia kryształów około 10°.

Według Lowry¹⁾ i Winklera²⁾ olej płuczkowy zawiera około 55 związków organicznych, których większość została zidentyfikowana jeszcze w ubiegłym stuleciu.

W podanej tabeli I wymieniono nazwy oraz stałe fizykochemiczne (temperatury wrzenia i topnienia) ważniejszych węglowodnorodnych występujących w oleju płuczkowym.

Wyliczenie wszystkich surowców dla przemysłu chemicznego, które można wydzielić z oleju płuczkowego w stanie czystym, byłoby jedynie teoretycznym przedstawieniem zagadnienia.

W ubiegłym roku jako dalszy ciąg badań opracowanej metodyki destylacyjno-kriometrycznej³⁾ podjęto badania nad surowym olejem płuczkowym otrzymanym z destylacji ciągłej dla stwierdzenia, które ze składników wyżej wspomnianego oleju występują jako główne składniki krystalizacji, w takich ilościach, aby ich wydzielenie było ekonomicznie uzasadnione.

Z badań zarówno w skali laboratoryjnej, jak też częściowo półtechnicznej i technicznej, przeprowadzonych dotychczas przez grupę pracowników Instytutu Chemii Ogólnej pod kierunkiem prof. W. Świętosławskiego, wynika, że istnieją duże możliwości rozszerzenia asortymentu węglowodnorodnych o takie realne pozycje, jak: 2-metylnaftalen, frakcja bogata

w 1-metylnaftalen, chinolina, izochinolina, dwufenyl, dwumetylnaftaleny, acenaften, tlenek dwufenylenu i fluoren.

Spośród związków wchodzących w skład oleju płuczkowego istnieją możliwości wydzielenia i otrzymania w stanie czystym bez specjalnych trudności przede wszystkim tych, które występują we wspomnianym oleju w większych ilościach.

W tabeli II²⁾ podano zawartości procentowe (w odniesieniu do smoły węglowej) ważniejszych składników oleju płuczkowego.

Metodyka badań charakteru wysokowrzących frakcji smoły węglowej wysokotemperaturowej oparta jest na analizie krzywych wrzenia i zaniku kryształów w procesie frakcjonowanej destylacji i krystalizacji z uwzględnieniem występowania zjawiska azeotropii, euteksji i możliwości tworzenia się roztworów stałych. Po przeanalizowaniu wyników przeprowadzonej destylacji i krystalizacji odbieranych próbek oleju płuczkowego, przedstawionych na rys. 1, stwierdzono, że na początku destyluje azeotropowo naftalen z niżej wrzącymi składnikami i jest on w danym stadium składnikiem głównym w destylacie³⁾, tzn. występuje on w takim nadmiarze w destylowanym oleju, że po wystąpieniu wszystkich możliwych azeotropów z towarzyszącymi mu składnikami destyluje nadal we własnej temperaturze wrzenia 218,2° jako składnik nieco zanieczyszczony z niewielką domieszką innych substancji (powstają azeotropy styczne lub prawie styczne⁵⁾ albo zeotropy). W tym stadium destylacji (odcinek A) krzywa I kondensacji par praktycznie zlewa się z poziomą pulą azeotropowego naftalenu (N) na dość długim odcinku, a następnie wznosi się ku górze wskutek destylacji zeotropowej z własnymi azeotropami i wyżej wrzącymi składnikami. Obecność takiego nadmiaru składnika głównego destylacji powoduje, że jest on jednocześnie składnikiem głównym krystalizacji⁴⁾, tzn., że w czasie krzepnięcia danej frakcji lub też w czasie frakcjonowanej krystalizacji z niskokrzepnącego rozpuszczalnika (jak metanol, etanol, benzen itp.) wytrąca się w stanie czystym lub przynajmniej bardzo mało zanieczyszczonym, jak to widać wyraźnie na krzywej II, odcinek A.

Po odebraniu frakcji przejściowej (odcinek B) zaczyna destylować frakcja monometylnaftalenowa. Na odcinku C frak-

Tabela 1¹⁾

Nazwa	Wzór chemiczny	Temp. wrzenia w °C	Temp. topnienia w °C
Naftalen	C ₁₀ H ₈	218,2	80
Tionaften	C ₈ H ₆ S	222	32
Chinolina	C ₉ H ₇ N	238	-15
2-metylnaftalen	C ₁₁ H ₁₀	241,14	34,4
Izochinolina	C ₉ H ₇ N	243,2	28
1-metylnaftalen	C ₁₁ H ₁₀	244,8	-30,9
2-metylochinolina	C ₁₀ H ₉ N	247,6	-2
8-metylochinolina	C ₁₀ H ₉ N	247,7	-
Durenol	C ₁₀ H ₁₄ O	248	119
Kwas benzoesowy	C ₇ H ₆ O ₂	249	14
Gwajakol (o-metoksyfenol)	C ₇ H ₈ O ₂	250	28
2-etylnaftalen	C ₁₂ H ₁₂	252	-7,5
1-etylnaftalen	C ₁₂ H ₁₂	252	-15
3-metyloizochinolina	C ₁₀ H ₉ N	252,2	64,7
Indol	C ₈ H ₇ N	253	52,5
Dwufenyl	C ₁₂ H ₁₂	255,2	71
1-metylochinolina	C ₁₀ H ₉ N	255,2	10,1
2,8-dwumetylochinolina	C ₁₁ H ₁₁ N	255,2	23,2
7-metylochinolina	C ₁₀ H ₉ N	257,6	39
6-metylochinolina	C ₁₀ H ₉ N	258	około -22
3-metylochinolina	C ₁₀ H ₉ N	259,5	16-17
2,6-dwumetylnaftalen	C ₁₂ H ₁₂	260,5	110
2,7-dwumetylnaftalen	C ₁₂ H ₁₂	262	-
5-metylochinolina	C ₁₀ H ₉ N	262,7	19
4-metylochinolina	C ₁₀ H ₉ N	264,2	9-10
3-metyloindol (skatol)	C ₉ H ₉ N	264,9	95
2,3-dwumetylnaftalen	C ₁₂ H ₁₂	266	85
1,2-dwumetylnaftalen	C ₁₂ H ₁₂	267	-3,5
alfa-naftol	C ₁₀ H ₈ O	280	94
Acenaften	C ₁₂ H ₁₀	279	96
beta-naftol	C ₁₀ H ₈ O	286	123
Tlenek dwufenylenu	C ₁₂ H ₈ O	287	86
Fluoren	C ₁₃ H ₁₀	298	115

cja wzbogacona jest w 2-metylnaftalen, a jak widać na krzywej I 2-metylnaftalen jest składnikiem głównym destylacji i krzywa destylacji zlewa się praktycznie z poziomą pułapą azeotropowego 2-metylnaftalenu (M). Na odcinku D wzrasta w destylacie stężenie 1-metylnaftalenu, co uwidoczni się na krzywej II przez wystąpienie znacznego minimum, które charakteryzuje istnienie układu eutektycznego 2- i 1-metylnaftalenu⁶⁾.

To minimum temperatury zaniku kryształów przy przejściu od 2- do 1-metylnaftalenu może odpowiadać lub też nie od-

Tabela II

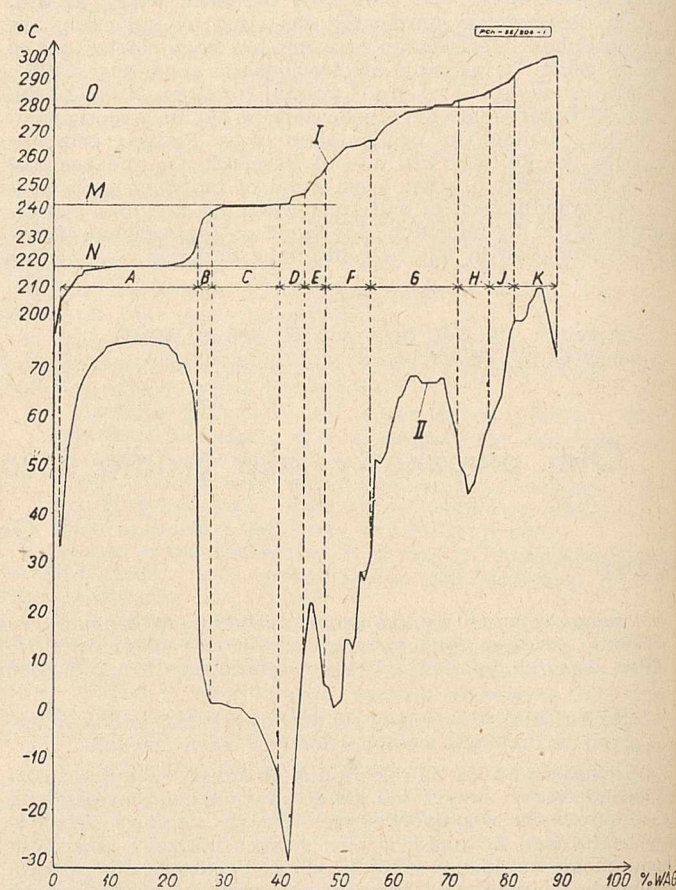
Naftalen	0,70%
Chinolina	0,20%
Metylnaftalen	0,30%
Indol	0,10%
Dwufenyl	0,150%
Acenaften	1,00%
Tlenek dwufenylenu	0,50%
Fluoren	1,00%

powiadać temperaturze niższej niż eutektyczna, gdyż w odbieranych próbkach destylatu znajdują się oleje „niekrzepnące”. Wskutek zaś dość dużych stężeń składników wyżej krzepnących można nie otrzymać temperatury odpowiadającej punktowi eutektycznemu izomerycznych metylnaftalenów stosując metody krystalizacji.

W dalszym ciągu destylacji krzywa wznosi się stromo ku górze, zaczyna destylować frakcja dwufenyloowo-indolowa, jednak nie widać tu wyraźnie zaznaczonego pułapu azeotropowego, a więc ani dwufenyl ani indol nie występują jako główne składniki destylacji, pomimo że na krzywej zaniku kryształów

występuje na odcinku E znaczne maksimum (dwufenyl występuje tu jako składnik główny krystalizacji).

Następnie krzywa destylacji wznosi się ku górze i po przekroczeniu temperatury 262° przebiega poziomo na odcinku F, występuje tu bardziej wyraźny pułap azeotropowy, destylują w tym stadium prawdopodobnie w przeważającej ilości izomeryczne dwumetylnaftaleny oraz metylochinoliny i 3-metyloindol (skatol). Po odebraniu frakcji dwumetylnaftalenu krzywa I wznosi się stopniowo ku górze, zaczyna się w tym miejscu destylować azeotropowo acenaften z towarzyszącym



Rys. 1. Krzywa destylacji I surowego oleju płuczkowego na kolumnie laboratoryjnej; linie poziome odpowiadają pułapom azeotropowym naftalenu (N), 2-metylnaftalenu (M) i acenaftenu (O). Poniżej przedstawiona jest krzywa II zaniku kryształów dla poszczególnych odbieranych próbek destylatu

mu innymi składnikami frakcji acenaftenowej. Na krzywej II zaznacza się na początku odcinka G znaczny wzrost temperatury zaniku kryształów, świadczący o pojawieniu się acenaftenu jako głównego składnika krystalizacji w odebranych próbkach destylatu. Krzywa destylacji I na pewnej długości odcinka G przekształca się w linię poziomą prawie styczną do poziomej pułapy azeotropowego acenaftenu (O), a po przejściu przez nią zachowuje w dalszym ciągu swój poziomy kształt, co dowodzi, że acenaften jest przez cały czas destylacji frakcją acenaftenowej głównym składnikiem destylacji, a również, jak wynika z przebiegu krzywej III, jest głównym składnikiem krystalizacji⁷⁾. W dalszym stadium destylacji krzywa I wznosi się bardzo wolno ku górze, w destylacie zaczyna się pojawiać wyżej wrząca substancja — tlenek dwufenylenu. Zaznacza się to wyraźnie na krzywej II na odcinku H znacznym obniżeniem temperatury zaniku kryształów i utworzeniem się minimum, które świadczy o powstaniu układu eutektycznego acenaftenu i tlenku dwufenylenu⁷⁾.

Po przekroczeniu minimum na krzywej II widać gwałtowny wzrost temperatury zaniku kryształów na skutek zwiększenia się stężenia tlenku dwufenylenu w odbieranych próbkach destylatu (odcinek I). Pod koniec destylacji krzywa I wznosi się łagodnie do góry przekraczając temperaturę 290°, a odpowiadającą temu stadium destylacji krzywa II zaniku kryształów rośnie dość gwałtownie osiągając w końcu maksimum w pobliżu temperatury 85°. Na tym odcinku (K) krystalizuje fluoren wraz z tlenkiem dwufenylenu, który zgodnie z danymi z literatury tworzy roztwory stałe z fluorenem. Także obecność

innych składników może komplikować obraz krzywej na tym odcinku.

Zestawienie wyników

1. Istnieją duże możliwości wyodrębnienia szeregu wyżej krzepnących składników oleju płuczkowego, które w czasie jego destylacji stają się w odpowiednich frakcjach głównymi składnikami krystalizacji.

2 Na podstawie nowej metodyki badań destylacyjno-kriometrycznej można tak ustalić granice wrzenia odbieranej frakcji oleju smołowego, ażeby zawarta w niej substancja była składnikiem głównym krystalizacji⁸⁾, co znacznie ułatwia wydzielenie jej z danego oleju i oczyszczanie.

3. Stwierdzono, że metoda ta oddaje szczególne usługi w przypadku oleju płuczkowego, pozwalając na ścisłe określenie granic wrzenia takich frakcji, jak: naftalenowa, 2-metylnaftalenowa, dwufenyloво-indolowa, acenaftenowa, tlenku dwufenylenu i fluorenu.

Z frakcji tych oprócz substancji, których otrzymywanie opisano w poprzednich publikacjach^{6,7)} wydzielono w wyniku dotychczasowych prac w stanie czystym substancje takie, jak: dwufenyl, tlenek dwufenylenu i fluoren.

Otrzymano 25.VIII.55

Краткое изложение

Проанализированы результаты фракционированной дестилляции и исследований криометрическим методом про-

мывного масла угольной смолы. Рассмотрены возможности выделения в чистом виде тех веществ, которые являются главными компонентами кристаллизации отдельных фракций, как нафталин, 2-метилнафталин, дифенил, аценафтен, окись дифенилена и флуорен.

Summary

The results of investigating wash oil from tar by fractional distillation and by cryometric method have been described. The possibility of separating pure components (including: naphthalene, 2-methylnaphthalene, diphenyl, acenaphthene, diphenyl oxide and fluorene) which form main components of crystallisation in fractions collected has been discussed.

Literatura

1. Lowry H. H., *Chemistry of Coal Utilization*, New York, 1945

2. Winkler H. J., *Der Steinkohlenteer und seine Aufarbeitung*, Berlin 1951

3. Świętosławski W., *Bull. Acad. Polon. Sci.*, **1**, 201 (1954)

4. Świętosławski W., *Metody rozdzielania i oczyszczania substancji*, Warszawa 1950

5. Markowska-Majewska H., *Rocz. Chemii*, **29**, 67 (1955)

6. Szczepanik R., *Przem. Chem.*, **9(31)**, 478 (1953)

7. Świętosławski W., Szczepanik R., Gruberski T., *Przem. Chem.*, **10(32)**, 163 (1954)

8. Świętosławski W., *Przem. Chem.*, **3(26)**, 33 (1947)

Wodochłonność błon z oleju lnianego

665.345.4:541.183.03

M. Taniewski i D. Szombierska

Podano związek między wodochłonnością błon z oleju lnianego a trwałością powłok zawierających olej lniany. Oznaczono liczby hydroksylowe i liczby jodowe olejów zagęszczonych z przedmuchiwanem powietrza i bez przedmuchiwania. Stwierdzono, że wyższe liczby hydroksylowe nie wywierają ujemnego wpływu na wodochłonność błon z tych olejów. Otrzymane wyniki wykazują, że zagęszczenie związane z zanikiem podwójnych wiązań następuje głównie w pierwszym okresie zagęszczania do względnie niskich lepkości. Oznaczono wodochłonność błon z mieszanin olejów o różnej lepkości i porównano wyniki z obliczonymi na podstawie wodochłonności poszczególnych składników.

Błony z oleju lnianego odpowiednio spreparowanego i rozproszanego w cienkiej warstwie na jakimkolwiek podłożu odznaczają się zdolnością absorbowania wody, m.in. wilgoci z powietrza, co wpływa ujemnie na trwałość powłok oraz na ich odporność na składniki chemiczne znajdujące się w otoczeniu.

Szczególnie dotyczy to agresywnych gazów często występujących w otaczającej atmosferze, które są rozpuszczalne w wodzie wchłoniętej przez błonę. Niezależnie od tego, czy wodny roztwór gazów zaabsorbowanych przez błonę wykazuje odczyn kwaśny czy zasadowy, zarówno w jednym jak i w drugim przypadku może powstały roztwór wywołać częściąową hydrolizę błony olejowej prowadzącą do powstania kwasów tłuszczowych i gliceryny czyli do stopniowego zniszczenia błony. Zaznaczyć należy, że nadmierna wodochłonność jest tylko jedną z wielu przyczyn starzenia się błon i że bł-

ny pozbawione całkowicie wodochłonności odznaczają się innymi wadami, jak kruchość, zła przyczepność do podłoża, przeciwdziałanie pasywacji metali przez pigmenty odznaczające się taką własnością itp. Dlatego przy wyborze odpowiedniej metody preparowania oleju bierze się pod uwagę zarówno wodochłonność jak ich przyczepność do podłoża, zdolność zwilżania pigmentów, zdolność absorbowania promieni świetlnych i wiele innych właściwości. Dokładna znajomość wodochłonności błon powstałych z olejów różnie spreparowanych jest wobec tego konieczna.

W literaturze fachowej spotykamy się często z twierdzeniem, że podczas zagęszczania oleju lnianego w podwyższonej temperaturze jednocześnie z przedmuchiwanem powietrza następuje wzrost liczby hydroksylowej oleju i że większa zawartość grup hydroksylowych powoduje wzrost wodochłonności powłoki. Wieloletnie obserwacje powłok z oleju lnianego przyrządzonego w podobny sposób wykazały ich wysoką odporność na wpływy atmosferyczne, co było sprzeczne z opinią wyżej wymienioną. Dało to asumpt do zbadania w jakim stopniu faktycznie wzrasta liczba hydroksylowa i jaki ma to wpływ na wodochłonność błon.

W pierwszej części niniejszej pracy zbadano oleje o lepkości 3 poisów i 30 poisów, zagęszczone z przedmuchiwanem powietrza i bez przedmuchiwania oraz jeden olej o lepkości 155 poisów zagęszczony bez przedmuchiwania powietrza.

W przemyśle lakierowym często stosuje się mieszaninę oleju lnianego surowego nie preparowanego z olejem o wysokiej lepkości w celu otrzymania oleju o lepkości średniej. W związku z tym zbadano czy wodochłonność błon jest wielkością addytywną tzn. czy wyliczona wodochłonność z oznaczeń poszczególnych składników odpowiada stwierdzonej wodochłonności mieszanin.

Własności badanych olejów podano w tabeli 1.

Z wymienionych olejów sporządzono pokosty według jednakowej następującej recepty:

Olej lniany	75 części
Benzyna lakowa	25 "
Sykatywa kobaltowa	6 "
2-procentowa	
106 części	

Tabela 2

Lp.	Rodzaj oleju lnianego	Lepk. poisy	L.OH	Wodochłonność pokostu w % po upływie dni					
				1	2	3	5	7	10
1	nie preparowany rafinowany	0,5	10,0	14,1	17,1	18,3	28,3	42,3	54,1
2	zagęszczony bez przedmuchiwania powietrza	3,0	12,2	5,6	11,6	16,0	15,6	20,1	31,2
3	zagęszczony bez przedmuchiwania powietrza	30,0	20,0	7,0	10,5	11,5	8,8	13,7	12,5
4	zagęszczony bez przedmuchiwania powietrza	155	13,0	4,4	5,8	8,3	8,8	9,7	12,4
5	zagęszczony z przedmuchiwaniem powietrza	3	34,0	5,4	14,5	16,0	13,5	21,6	27,6
6	zagęszczony z przedmuchiwaniem powietrza	30	36,0	10,5	9,3	11,8	13,6	17,7	17,7

Tabela 3

Lp.	Symbol oleju	Wodochłonność w % po upływie dni											
		1		2		3		5		7		10	
		fak-tyczna	obli-czona	fak-tyczna	obli-czona	fak-tyczna	obli-czona	fak-tyczna	obli-czona	fak-tyczna	obli-czona	fak-tyczna	obli-czona
1	3 M	7,7	11,4	11,7	14,6	11,9	15,3	16,4	20,8	21,0	31,3	28,1	38,1
2	30 M	6,3	6,0	8,4	7,7	9,4	10,0	12,4	12,1	15,1	14,6	15,6	19,5

Wodochłonność błon powstałych z rozprowadzenia pokostów na płytkach szklanych przeprowadzono według znanej metody ¹⁾, przy czym otrzymane wyniki zebrano w tabeli 2

Wymienione wyniki są średnimi z kilku oznaczeń.

Z podanych oznaczeń wynika, że:

- 1) Największy spadek liczby jodowej następuje podczas zagęszczania oleju do 3 poisów, przy czym różnica liczb wynosi około 30, niezależnie od tego czy zagęszczanie miało miejsce z przepływem lub bez przepływu powietrza (177,2 — 146,6). Prowadzenie zagęszczania do 30 poisów w procesie bez przepływu powietrza obniża dodatkowo liczbę o 16. W przypadku zagęszczania z przepływem powietrza nie stwierdzono dodatkowego obniżenia liczby jodowej. Być może spowodowane to jest niższą temperaturą zagęszczania olejów z przepływem powietrza. W procesie bez przepływu powietrza stosuje się temperaturę 280 — 300°C, natomiast z przepływem powietrza 120 — 150°C. Niższa temperatura wystarcza do polimerizacji olejów przy pomocy reszt kwasu linolenowego, posiadającego trzy wiązania podwójnie izolowane, natomiast nie wystarcza do izomeryzacji dwóch wiązań podwójnych w kwasie linolowym. Dopiero po izomeryzacji do wiązań sprzężonych może nastąpić według Kappelmeyera polimerizacja kwasów tłuszczowych o dwóch podwójnych wiązaniach izolowanych ²⁾.
- 2) Podczas procesu zagęszczania z przepływem powietrza następuje pewien wzrost liczb hydroksylowych odpowiadających mniej więcej jednej grupie OH na sześć resztek kwasu tłuszczowego.
- 3) Nie stwierdzono ujemnego wpływu grup OH na wodochłonność błon. Np. olej o lepkości 3 poisów po 3 dniach zanurzenia w wodzie przybiera na wadze 16% niezależnie od liczby hydroksylowej oleju.

Wyniki powyższych badań mają wartość praktyczną ze względu na lepsze zwilżanie pigmentów przez oleje zagęszczane z przepływem powietrza ³⁾ oraz posiadające niską lepkość ⁴⁾.

Mieszanie olejów o niskiej i wysokiej lepkości dla otrzymywania średniej wymagalnej lepkości jest pod względem gospodarczym dogodniejsze. Zagadnienie addytywności cech hydrofilnych błon z olejów otrzymywanych przez mieszanie olejów o różnej lepkości posiada z tego powodu zarówno teoretyczne jak i praktyczne znaczenie.

Z olejów zbadanych w pierwszej części niniejszej pracy wybrano tylko niektóre w celu przyrządzenia mieszanin o lepkości 3 poisów i 30 poisów.

Olej o lepkości 3 poisów otrzymano przez zmieszanie:

61,5% oleju o lepkości 0,5 poisów
i 38,5% oleju o lepkości 30,0 poisów

Olej o lepkości 30 poisów otrzymano przez zmieszanie: 16,9% oleju o lepkości 0,5 poisów i 83,1% oleju o lepkości 115,0 poisów

Z powyższych dwóch olejów mieszanych nazwanych 3M i 30M przyrządzono pokosty wg recepty wyżej podanej i badano wodochłonność ich błon. Wyniki umieszczono w tabeli 3.

Jak z tabeli wynika, błony z mieszaniny zawierającej nieznaczne ilości oleju surowego (16,9%) posiadają wodochłonność podobną do obliczonej. Natomiast mieszaniny o dużej zawartości oleju surowego (83,1%) wykazują mniejszą wodochłonność niż obliczona.

Otrzymano 28.IV.55

Краткое изложение

Изложена зависимость между прочностью покрытий содержащих льняное масло и водопоглощаемостью пленок из этого же масла. Определены гидроксильные и иодные числа масел полимеризованных с продувкой и без продувки воздухом. Не констатировано отрицательное влияние высших гидроксильных чисел масла на водопоглощаемость пленок из этих масел. Полученные результаты показывают, что полимеризация связанная с исчезновением двойных связей происходит главным образом в первом периоде полимеризации при мало пониженной вязкости. Определена водопоглощаемость пленок из смесей масел разной вязкости и полученные результаты сравнены с вычисленными на основании водопоглощаемости отдельных компонентов.

Summary

The connection between absorption of water by linseed oil films and the strenght of films containing linseed oil has been discussed. Hydroxyl and iodine values of oils polymerised by blowing with air without blowing have been given. No negative influence of higher hydroxyl value on the absorption of water by films from these oils has been found. The results obtained lead to the conclusion that the polymerisation connected with the disappearance of double bonds chiefly occurs in the first period of polymerisation while relatively low viscosity is obtained. The absorption of water by films from mixtures of oils of different viscosity has been determined and the results have been compared with the data calculated on the basis of absorption of water of individual components.

Literatura

1. M. Taniewski, *Przem. Chem.*, **9(32)**, 462 (1953)
2. C. P. A. Kappelmeyer, *Paint. Oil. Chem. Rev.*, **100**, nr 1,5; nr 2,9; nr 4,9 (1938)
3. *Pat. PRL* nr 35350
4. *Pat. PRL* nr 37938

Z zagadnień otrzymywania środków chwastobójczych

I Syntezy kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego (2,4-D) i 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego (metoksonu)

Z. Eckstein

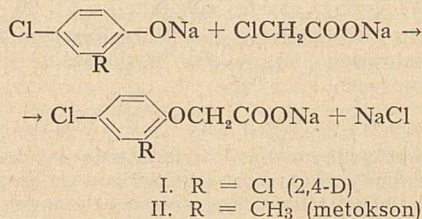
632.954

Katedra Technologii Organicznej II Politechniki Warszawskiej

Opisano ulepszony sposób przyrządzania 2,4-D i metoksonu przez chlorowanie kwasu fenoksy- i 2-metylofenoksyoctowego. Metoda ta polega na działaniu aktywnym chlorem (in statu nascendi) wywiązywanym z kwasu solnego przez działanie chloranu sodowego w roztworze lodowatego kwasu octowego.

Okres ostatnich 10 lat cechuje silny wzrost światowej produkcji kwasu 2,4-dwuchlorofenoksyoctowego (2,4-D) oraz 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego (metoksonu). Oba te związki chemiczne znalazły zastosowanie nie tylko jako substancje wzrostowe lecz są również używane do tępienia uciążliwej roślinności w uprawach użytkowych. Znaczenie tych produktów jako substancji wzrostowych było już omawiane w polskiej literaturze fachowej^{1,2)} a ich zastosowanie jako chemicznych środków do walki z chwastami przedstawiono ostatnio w oddzielnej publikacji³⁾. Wysoka wartość praktyczna tych preparatów polega na tym, że w odpowiednich dawkach mają one zdolność hamowania wzrostu roślin dwuliściennych. Działanie to jest wybiórcze, to znaczy, że przy ich pomocy można niszczyć rośliny dwuliścienną wśród upraw użytkowych roślin jednoliściennych. Dalszą niezwykle cenną cechą tych związków jest ich przemieszczanie się w roślinach. W następstwie tego działają one w bardzo małych dawkach (wahających się w granicach 0,8 — 1,5 kg/ha uprawnego arealu) w zależności od formy i sposobu stosowania preparatu. Dzięki przemieszczaniu się 2,4-D i metoksonu w roślinach ich zastosowanie do walki z chwastami nie wymaga opryskiwania całej rośliny roztworami tych preparatów. Herbicydy przez zetknięcie z dowolną częścią rośliny przenikają z krążącymi sokami nawet do systemu korzeniowego. Ma to duże znaczenie w walce z wieloletnimi chwastami o silnym i rozgałęzionym systemie korzeniowym.

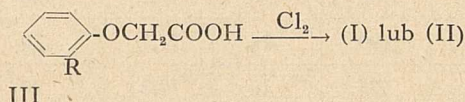
Założeniem niniejszej pracy było ominięcie znanej metody otrzymywania tych preparatów polegającej na kondensacji odpowiedniego fenolanu sodowego z chlorooctanem sodowym⁴⁾:



Zasadniczą wadą powyższej metody jest konieczność użycia 2,4-dwuchloro- lub 2-metylo-4-chlorofenolu, związków oznaczających się niezwykle intensywnym zapachem, który przenika nie tylko odzież ale i skórę ludzką. Praca z tymi chlorofenolami jest bardzo uciążliwa dla ludzi. Drobne ilości chlorowanych fenoli przedostają się do wód ściekowych a z nimi do rzek i są niekiedy przyczyną zatrucia wody. Nie ulegają one biologicznemu utlenianiu ponieważ działają zabójczo na drobnoustroje. Nawet małe ilości produktów chlorowania fenoli nadają gotowemu preparatowi trudny do usunięcia zapach zbliżony do jodoformu. Otrzymanie tych chlorofenoli na skalę techniczną jest związane z wielu niedogodnościami, jak np. konieczność stosowania podwyższonej temperatury w procesie chlorowania, niskie wykorzystanie chloru oraz, tworzenie się izomerów w procesie chlorowania. Izomery wyżej chlorowane fenoli, szczególnie te, które mają zajęte pozycje orto (2 i 6) w stosunku do grupy wodorotlenowej, dają produkty kondensacji nieczynne fizjologicznie. Dla usunięcia choćby częściowego tych nieaktywnych izomerów potrzebny jest specjalny sposób postępowania, jak np. krystalizacja soli sodowej 2,4-D, względnie destylacja chlorowanych fenoli. Te dodatkowe operacje podnoszą oczywiście koszty wytwarzania tych herbicydów.

Jednym ze sposobów uniknięcia konieczności stosowania chlorowanych fenoli jako surowca wyjściowego jest metoda

polegająca na chlorowaniu odpowiednich kwasów fenoksyoctowych. Proces syntezy tą metodą można przedstawić w sposób następujący.



Kwas fenoksyoctowy (III, R = H) poddany chlorowaniu daje 2,4-D, podczas gdy kwas 2-metylofenoksyoctowy (III, R = CH₃) daje metokson. W literaturze opisano dotychczas szereg metod wykonania procesu chlorowania kwasu fenoksyoctowego. Według danych patentowych^{5,6)} proces chlorowania prowadzi się w temperaturze 110 — 150°. Przy użyciu kwasu octowego jako rozpuszczalnika reakcja chlorowania zachodzi już w temperaturze 5° do 80°; katalizatorem procesu chlorowania jest jod. Próby rozwiązania tego problemu przez chlorowanie przy pomocy N,N-dwuchloromocznika⁷⁾ nie mają większego znaczenia ze względu na niskie wydajności. Nieco lepsze wyniki daje chlorowanie podchlorynem sodowym^{8,9)} metoda ta nadaje się zarówno do przyrządzenia 2,4-D jak i metoksonu. Próby użycia chlorku siarkowodoru do tego celu¹⁰⁾ wypadły pomyślnie przy zastosowaniu lodowatego kwasu octowego jako rozpuszczalnika. Jednak wszystkie wymienione metody nie mają szans powodzenia przy przetransponowaniu na dużą skalę.

W obecnej pracy zastosowano ogólnie znaną metodę, polegającą na działaniu aktywnym chlorem (in statu nascendi) wywiązywanym z kwasu solnego i chloranu sodowego. Metoda ta, której przebieg można przedstawić przez równanie: $3\text{ArH} + 3\text{HCl} + \text{NaClO}_3 \rightarrow 3\text{ArCl} + \text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$, nie była dotychczas stosowana do chlorowania kwasów fenoksyoctowych. Zastosowano ją do przyrządzania chlorowanych pochodnych benzoksazonu¹¹⁾ oraz do otrzymywania produktów chlorowania antrachinonu¹²⁾.

Odpowiedni kwas fenoksyoctowy poddawano chlorowaniu w roztworze lodowatego kwasu octowego. Proces ten przebiega dobrze, jeśli użyć dwukrotnie większej ilości stężonego kwasu solnego w stosunku do teoretycznej ilości wynikającej z podanego równania wbrew danym z literatury¹²⁾, które polecają stosować nadmiar środka utleniającego.

Ten fakt jest ważny ze względu na zagadnienie regeneracji kwasu octowego, który jest drogim rozpuszczalnikiem. Osiągnięte wyniki chlorowania kwasu fenoksyoctowego przedstawiono w tabeli 1.

Należy podkreślić, że dwuchlorowanie kwasu fenoksyoctowego zachodzi ze szczególną łatwością i kwas 2,4-dwuchlorofenoksyoctowy (2,4-D) tworzy się z dobrą wydajnością. Otrzymany tą drogą produkt nie dawał obniżenia temperatury topnienia z substancją przyrządzoną oddzielnie przez kondensację 2,4-dwuchlorofenolanu sodowego z chlorooctanem sodowym. W doświadczeniach 13 i 14 (tabela 1) stosowano jako rozpuszczalnik kwas octowy otrzymany przez destylację ługów pokryształizacyjnych z poprzednich doświadczeń; wskazuje to na możliwość kilkakrotnego użycia wyjściowego kwasu octowego. Wydajność i czystość otrzymanego 2,4-D zależy od stopnia oczyszczenia wyjściowego kwasu fenoksyoctowego, np. zanieczyszczenia fenolem dają produkt o żółtym zabarwieniu, nie posiadający jednak przykrego zapachu typowego dla preparatu handlowego. Substancją nadającą żółte zabarwienie produktowi chlorowania jest 2,3,5,6-czterochloro-p-benzochinon (chloranil), który tworzy się ubocznie przez równoczesne utlenianie i chlorowanie fenolu zanieczyszczającego kwas fenoksyoctowy. Surowy produkt chlorowania można bardzo łatwo

Tabela 1. Chlorowanie kwasu fenoksyoctowego

Nr	Użyto						Tempera- tura topnie- nia pro- duktu (°C)	Otrzymano		Uwagi:
	Kwasu fenoksy g	Kwasu octowego lodow. ml	Kwasu solnego d = 1,17 ml	Chlora- nu sodo- wego g	Wody					
					Do roz- puszcz. chloranu ml	Do rozcień. mieszaniny reak. ml				
1	22,8	175	54	11,2	20	100	136 — 138	26,2	80,0	Kwas fenoksy krysta- lizowany z wody
2	22,8	175	56	11,5	20	100	135 — 138	27,5	84,0	
3	22,8	100	54	11,5	20	100	135 — 138	28,2	86,3	
4	22,8	100	56	11,5	20	50	136 — 138,5	28,4	87,6	
5	22,8	100	56	11,2	20	50	136 — 138,5	28,4	87,6	
6	22,8	100	28	11,5	20	100	134 — 138	25,4	77,6	
7	22,8	75	28	11,2	20	50	133 — 137	24,0	73,3	Produkt oczyszczony przez wydzielenie soli Na
8	22,8	75	28	11,2	20	50	135 — 139	20,2	61,8	
9	22,8	100	56	11,2	20	50	137 — 139	27,8	84,8	Kwas fenoksy surowy Produkt krystalizowa- ny z C ₆ H ₆
10	45,6	200	100	22,4	40	—	140 — 141	31,0	47,4	
11	45,6	200	112	22,4	40	—	140 — 140,5	36,7	56,1	
12	45,6	200	100	22,4	40	—	137 — 139	41,4	62,6	Produkt oczyszczany przez wydzielenie soli sodowej
13	45,6	200*)	100	22,4	40	—	137 — 139	45,3	69,2	
14	45,6	200**)	100	22,4	40	—	136 — 139	48,2	73,4	

*) Kwas octowy regenerowany przez destylację ługów z doświadczenia 12

**) Kwas octowy regenerowany przez destylację ługów z doświadczenia 13

oczyścić przez przeprowadzenie go w trudno rozpuszczalną sól sodową i ponowne wytrącenie kwasem mineralnym.

Chlorowanie kwasu 2-metylo-fenoksyoctowego zachodzi w podobnych warunkach równie łatwo, lecz z nieco mniejszą wydajnością; tworzy się wtedy kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy (metokson). Wyniki chlorowania przedstawiono w tabeli 2.

Otrzymany produkt jest prawie czystą substancją bez zapachu chlorowanych fenoli, nie daje on obniżenia temperatury topnienia po zmieszaniu z produktem przyrządzonym przez kondensację 2-metylo-4-chlorofenolanu sodowego z chloro-octanem sodowym. W doświadczeniach 9, 10, 11 i 12 (tabela 2) stosowano kwas octowy regenerowany z poprzednich doświadczeń przez odestylowanie. Osiągnięte wyniki wskazują, że można go użyć mniej więcej trzykrotnie jako rozpuszczalnika w procesie chlorowania bez ujemnego wpływu na jakość i wydajność metoksonu.

Opisane metody przyrządzania 2,4-D i metoksonu są bardzo wygodne pod względem preparatywnym. Mogą one mieć pewne znaczenie technologiczne ze względu na możliwość wykorzystania odpadkowego kwasu solnego z produkcji np. chloro-benzenu, chlorału itd.

Część doświadczalna

Otrzymanie kwasów fenoksy- i 2-metylofenoksyoctowego

2 mole odpowiedniego fenolu zadano roztworem 80 g wodorotlenku sodowego w 100 ml wody destylowanej, a następnie roztworem chloro-octanu sodowego. Roztwór ten otrzymano przez zobojętnienie mieszaniny 189 g kwasu chloro-octowego, 200 ml wody i 300 g lodu przy pomocy 50% roztworu wodorotlenku sodowego. W czasie zobojętniania temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 20°, objętość końcowa roztworu wynosiła około 1 l. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano następnie przez 4 — 6 godzin na łaźni piaskowej pod chłodnicą zwrotną do słabego wrzenia.

Tak przyrządzona mieszanina reakcyjna wrzała w 105—107°. Po ukończonej reakcji mieszaninę ochładzano do 90 — 95°, do-

dawano 1 l wody i odpowiedni kwas fenoksyoctowy strącano przez zakwaszenie rozcieńczonym kwasem siarkowym.

W przypadku użycia do reakcji fenolu (189 g) otrzymano, po zakwaszeniu w 50°, 251 g kwasu fenoksyoctowego (82,3% wydajności teoret.). Produkt rekrytalizowany z wody daje 239 g (tj. 75% wydaj.) czystej substancji o t.t. 96 — 98°.

Z o-krezolu (216 g) otrzymano 245 g czystego kwasu 2-metylofenoksyoctowego (tj. 73,7% wydajności teoret.) o t.t. 150 — 152°.

Chlorowanie kwasu fenoksyoctowego

Podano przykładowo dla doświadczenia 4 i 5: 22,8 g (0,15 mola) kwasu fenoksyoctowego (krystalizowanego z wody) rozpuszczono w 100 ml lodowatego kwasu octowego i ogrzano do temperatury 40 — 45°. Do powstałego roztworu dodano stężonego kwasu solnego w ilości równoważnej 0,6 mola (zwykle używano kwas solny o c. wł. 1,17 w ilości 55 — 56 ml). Do powstałej mieszaniny wkraplano roztwór 11,2 g (0,105 mola) chlorału sodowego w 20 ml wody (przy lekkim podgrzaniu na łaźni wodnej), tak by temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 55 — 60°. Początkowo chlorowanie zachodzi energicznie i roztwór szybko odbarwia się, a jego temperatura wzrasta. Po wkropleniu około połowy roztworu chlorału dla utrzymania temperatury w granicach 60 — 65° należy mieszaninę reakcyjną lekko podgrzewać. Drugi etap chlorowania przebiega znacznie wolniej, a dla jego ukończenia mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 70° w ciągu około 20 minut. Łączny czas reakcji chlorowania wynosił 1,5 — 2 godzin; mieszaninę energicznie przez cały ten czas, gdyż tworzy się niewielka ilość osadu (NaCl). Po skończonej reakcji do mieszaniny dodano 50 ml wody i roztwór silnie ochładzano; po kilku godzinach odsączano wydzielony osad, przemyto go 200 ml wody i suszono w 100 — 110°. Ługi pokryształizacyjne z doświadczeń 10, 11, 12 poddano destylacji zbierając destylat o t. wrz. 106 — 108°, który stosowano następnie jako rozpuszczalnik w doświadczeniu 13.

Podobnie w doświadczeniu 14 użyto kwas octowy regenerowany z poprzedniego doświadczenia; w tym ostatnim przypadku mieszanina reakcyjna zawierała znaczną ilość nierozpuszczonego osadu.

Tabela 2. Chlorowanie kwasu 2-metylofenoksyoctowego

Nr	Użyto						Tempera- tura topnie- nia pro- duktu °C	Otrzymano		Uwagi:
	Kwasu 2-mety- lofe- noksy g	Kwasu octowego lodow. ml	Kwasu solnego d = 1,17 ml	Chlora- nu so- dowego g	Wody					
					Do roz- puszcz. chlora- nu ml	Do roz- cieńcz. mieszaniny reak. ml				
1	24,9	250	26	5,4	10	200	117 — 118	20,4	64,5	Kwas krystalizowany
2	24,9	150	26	5,4	10	200	117 — 118,5	22,0	73,1	„
3	24,9	150	32	5,4	10	100	117 — 119	20,7	68,6	„
4	24,9	100	26	5,4	10	60	117 — 119	20,4	64,5	„
5	24,9	100	32	5,6	10	100	116,5 — 118,5	22,6	75,2	„
6	24,9	100	32	5,4	10	20	117 — 118	21,4	71,1	„
7	24,9	100	32	5,4	10	20	118 — 119	21,6	71,9	„
8	24,9	100	32	5,4	10	—	117 — 119	20,7	68,6	Kwas surowy
9	24,9	200*)	32	5,4	10	—	117 — 118,5	20,5	68,0	„
10	24,9	145*)	32	5,4	10	—	118 — 119,5	22,3	74,1	„
11	24,9	145**)	32	5,4	10	—	117 — 118,5	22,4	74,4	„
12	24,9	150**)	32	5,4	10	—	116 — 117	23,6	78,2	„

*) Kwas octowy regenerowany przez destylację ługów z reakcji 6, 7 i 8

**) Kwas octowy regenerowany przez destylację ługów z reakcji 9 i 1

Chlorowanie kwasu 2-metylofenoksyoctowego

W doświadczeniu 5 przebieg procesu był następujący: 24,9 g (0,15 mola) kwasu 2-metylofenoksyoctowego (krystalizowanego) dodano do 100 ml lodowatego kwasu octowego i przy stałym mieszanii ogrzano do 50 — 55°, a następnie dodano 32 ml stężonego kwasu solnego (c.wł. 1,17). Do powstałej zawiesiny wdroplono w ciągu 60 minut roztwór 5,6 g chlora-
nu sodowego w 10 ml wody, dla ukończenia reakcji powstały roztwór (tworzy się on dopiero po wdropleniu około połowy roztworu chlora-
nu sodowego) ogrzewano 10 — 15 minut w temperaturze 70°. Mieszaninę reakcyjną rozcieńczono 100 ml wody, silnie oziębiono i po 12 godzinach odsączono wydzielony osad. Osad ten, po przemyciu 100 ml wody, suszono w 70°. W doświadczeniach 9 i 10 jako rozpuszczalnika użyto kwasu octowego regenerowanego przez oddestylowanie ługów pokrystalizacyjnych z doświadczeń 6, 7 i 8. W doświadczeniach 11 i 12 stosowano kwas octowy regenerowany z doświadczeń 9 i 10.

Otrzymanie 2,4-D i metoksonu przez kondensację odpowiednich fenoli

0,05 mola 2,4-dwuchlorofenolu (t.t. 45°) lub 2-metylo-4-chlorofenolu (t. t. 47 — 48°) zadano roztworem 2 g wodorotlenku sodowego w 5 ml wody, a następnie roztworem chlorooc-
tanu sodowego otrzymanym przez zobojętnienie 5 g kwasu chlo-
rooctowego. Mieszaninę tę ogrzewano 3 godziny w temperatu-
rze wrzenia pod chłodnicą zwrotną. W przypadku kondensa-
cji 2,4-dwuchlorofenolu produkt reakcji wydzielano w postaci
trudno rozpuszczalnej soli sodowej kwasu 2,4-dwuchlorofeno-
ksyoctowego. Osad ten przemycano 10% roztworem wodorot-
lenku sodowego i po rozpuszczeniu we wrzącej wodzie strą-
cano wolny kwas rozcieńczonym kwasem siarkowym przy
pH 3 — 4. Otrzymano 8,1 g (73,3% wydaj.) produktu o t. t.
139 — 140,5°.

Produkt ten zmieszany z 2,4-D przyrządzonym przez chloro-
wanie kwasu fenoksyoctowego nie dawał obniżenia tempera-
tury topnienia.

W przypadku kondensacji 2-metylo-4-chlorofenolu wydzie-
lano kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy przez zakwaszenie
rozcieńczonym kwasem siarkowym. Produkt wydzielony kry-
stalizowano dwukrotnie z benzenu, otrzymano 4,9 g produk-
tu o t. t. 117 — 118,5° (tj. 65,0% wydaj.).

Należy podkreślić, że mimo takiego oczyszczania produkt
miał silny zapach chlorowanego krezolu. Zmieszany z produk-
tem przyrządzonym przez chlorowanie kwasu 2-metylofenoksy-
octowego nie dawał depresji temperatury topnienia.

Otrzymano 7.VII.55

Краткое изложение

Описан улучшенный способ получения 2,4-D и метоксо-
на хлорированием фенокси- и 2-метилфеноксиуксусной
кислот. Этот метод основан на действии активного хлора
(in statu nascendi), который получается из соляной кисло-
ты и хлората натрия в растворе ледяной уксусной кис-
лоты.

Summary

An improved method of preparing 2,4-dichlorophenoxyacetic
acid and 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid by chlorina-
ting phenoxy- and 2-methyl phenoxyacetic acid has been de-
scribed. The method consists in treatment with active chlorine
(in statu nascendi) evolved from hydrochloric acid and sodium
chlorate in solution of glacial acetic acid.

Literatura

1. Kulesza J., *Przem. Chem.*, **3(26)**, 432 (1947)
2. Kulesza J., *Przem. Chem.*, **5(28)**, 170 (1949)
3. Eckstein Z., Moszczyński W., *Srodki chemiczne do walki z chwastami*, Warszawa 1955
4. Pokorny R., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1768 (1941)
5. *Pat. amer.* 2 471 575; *Chem. Abstr.*, **43**, 7509 (1949)
6. *Pat. ang.* 627 709; *Chem. Abstr.*, **44**, 3025 (1950)
7. Ghosh A., *J. Indian Chem. Soc.*, **25**, 155 (1955); *Chem. Abstr.*, **46**, 942 (1952)
8. Buckles R. E., Wawrzonek S., *J. Chem. Education*, **25**, 514 (1948); *Chem. Abstr.*, **42**, 8788 (1948)
9. Hopkins C. Y., Chisholm M. J., *Can. J. Research*, **24**, 208 (1946); *Chem. Abstr.*, **41**, 743 (1947)
10. Fields M., Rotschild S., Leafner M. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2435 (1952)
11. Jacoby R., *J. prakt. Chem.*, (2) **37**, 28 (1888); Bender G., *Ber.*, **19**, 2269 (1886)
12. Woroczow N. N., *Osnovy sintieza promeżutocznykh produktow i krasitielej*, Moskwa — Leningrad 1950

p-Nitrofenetol. Metody syntezy z p-nitrochlorobenzenu

W. Stachura

Instytut Barwników i Półproduktów

547.564.3.07:547.548.09

Podano syntetyczny przegląd technicznych metod wytwarzania paranitrofenetolu z paranitrochlorobenzenu i alkoholu etylowego w obecności alkaliów. Omówiono reakcje uboczne ze specjalnym uwzględnieniem ich szkodliwości dla reakcji głównej. Przedstawiono przebieg doświadczalnych prac własnych nad doбором katalizatora reakcji. W wyniku tych prac stwierdzono, że jednym z najlepszych katalizatorów dla reakcji etoksyłowania paranitrochlorobenzenu jest wodorotlenek miedziowy. Uzasadniono wyższość metody z użyciem $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nad innymi metodami z punktu widzenia jej użyteczności dla celów produkcyjnych.

p-Nitrofenetol (1-nitro-4-etoksy-benzen) należy do grupy organicznych półproduktów posiadających duże znaczenie praktyczne. Otrzymuje się z niego p-fenetydynę, która służy do wytwarzania znanego leku fenacetyny (acetylo-p-fenetydyna) oraz pewnych barwników. Po raz pierwszy otrzymał go Fritsche w 1858 r. przez działanie jodkiem etylowym na sól srebrową p-nitrofenolu. W r. 1879 Willgerodt¹⁾ zauważył, że podczas ogrzewania w zatopionej rzurze szklanej w temp. $100^\circ - 130^\circ$ p-nitrochlorobenzenu, etanolu i wodorotlenku potasowego obok p,p-dwuchloroazoksybenzeny tworzy się niewielka ilość p-nitrofenetolu. Problem wykorzystania tego spostrzeżenia Willgerodta dla celów praktycznych w sensie otrzymania na jego podstawie metody wytwarzania p-nitrofenetolu w skali przemysłowej stał się przedmiotem licznych prac badawczych, które do chwili obecnej nie są jeszcze zakończone.

Metody otrzymywania p-nitrofenetolu

Literatura techniczna (poza patentową) jest bardzo uboga w informacje dotyczące technicznych metod wytwarzania p-nitrofenetolu. Poza produkcyjnym przepisem podanym przez Schwitzera²⁾, powtórzonym przez Grogginsa³⁾ i Kirk-Othmera, jedynym źródłem jest tu literatura patentowa.

1. Według Schwitzera p-nitrofenetol otrzymuje się z bardzo dobrą wydajnością w wyniku 72-godzinnego ogrzewania w temperaturze $50^\circ - 80^\circ$ p-nitrochlorobenzenu z alkoholem etylowym i wodorotlenkiem potasowym w obecności siarczynu potasowego. Zasadniczym warunkiem, od ścisłego przestrzegania którego zależy pozytywny wynik operacji, jest konieczność powolnego ostrożnego podwyższania temperatury reakcji od 50° do 80° .

2. Cormack i Stockman⁴⁾ opracowali metodę wytwarzania p-nitrofenetolu polegającą na ogrzewaniu w temp. do 150° pod ciśnieniem tlenu ok. 15 at p-nitrochlorobenzenu z 95-procentowym etanolem, wodorotlenkiem i metakrzemianem sodowym. Wydajność 83—87% teoret. Przez zastąpienie części wodorotlenku sodowego metakrzemianem sodowym autorzy uzyskali w środowisku reakcji dostatecznie niskie stężenie jonów wodorotlenowych, a tym samym zmniejszyli do granic dopuszczalnych redukcyjne działanie etanolu na grupę nitrową (opisane między innymi przez Blooma⁵⁾ i Dainsa⁶⁾). Stosowanie w tej metodzie tlenu pod ciśnieniem stwarza potencjalne niebezpieczeństwo eksplozji.

3. Richardson⁷⁾ w wyniku swych prac nad działaniem alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego na p-nitrochlorobenzen stwierdził, że przy użyciu specjalnie oczyszczonego etanolu w temp. reakcji nie wyższej niż 60° i stężeniu wodorotlenku alkalicznego nie większym niż 0,2 N (ok. 1-procentowy alkoholowy roztwór KOH) udaje się p-nitrochlorobenzen z wysoką wydajnością przeprowadzić w p-nitrofenetol. Stosując nieoczyszczony alkohol otrzymywał obok p-nitrofenetolu powyżej 14% dwuchloroazoksybenzeny. Badając wpływ aldehydu octowego na wynik syntezy ustalił, że zanieczyszczenie etanolu aldehydem nawet w ilości 0,1% w wysokim stopniu zwiększa redukcyjne własności środowiska reakcji i sprzyja tworzeniu się mało wartościowych produktów ubocznych. Podniesienie temperatury powyżej 60° i zwiększenie stężenia wodorotlenku potasowego powoduje wg niego gwałtowny wzrost zawartości dwuchloroazoksybenzeny oraz p-chloroaniliny nawet przy użyciu alkoholu wolnego od aldehydu octowego.

4. W poszukiwaniu bardziej ekonomicznych i łatwiejszych metod wytwarzania p-nitrofenetolu chemicy japońscy Aoyama i Nonai⁸⁾ stwierdzili, że sole, tlenki i nadtlenki metali: Ni, Co, Th, Mo, Fe, Pb, Mn i innych, użyte w charakterze katalizatorów, wywierają bardzo korzystny wpływ na przebieg reakcji otrzymywania p-nitrofenetolu z p-nitrochlorobenzenu i alkoholu etylowego. Zgodnie z wynikami ich badań najodpowiedniejszym katalizatorem dla celów technicznych jest mieszanina

MnO_2 i Co_2O_3 . Stosując ten katalizator w ilości 1 cz. wagowej na 1 cz. wagową p-nitrochlorobenzenu otrzymywali oni p-nitrofenetol z ok. 90-procentową wydajnością teor. Wadą metody jest konieczność stosowania dużej ilości katalizatora co w praktyce przemysłowej utrudnia bardzo operację wydzielania p-nitrofenetolu z produkcyjnej masy oraz komplikuje zagadnienie regeneracji katalizatora.

5. Niewielkie zmiany do powyższej metody wnieśli Dey, Govindachari i Udupa⁹⁾ zastępując mieszaninę MnO_2 i Co_2O_3 równoważną ilością wagową samego dwutlenku manganu. Stwierdzili oni, że MnO_2 nie tylko ogromnie przyspiesza reakcję (z 60—120 godz w metodach poprzednich do 15 godz w metodzie z MnO_2), lecz również zupełnie eliminuje szkodliwy wpływ aldehydu octowego na jej bieg.

6. Według tych samych autorów⁹⁾ MnO_2 daje się zastąpić dwutlenkiem ołowiu lub tlenkiem miedziowym (0,25 cz. wag. PbO_2 lub 0,05 cz. wag. Cu_2O zamiast 1 cz. wag. MnO_2).

7. W roku 1946 Dey i Udupa¹⁰⁾ opatentowali następującą metodę wytwarzania p-nitrofenetolu: 160 g p-nitrochlorobenzenu, 88 g NaOH, 8 g czystego Cu_2O , oraz 2400 ml (ok. 1920 g) 95-procentowego etanolu ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w ciągu 15 godz, przy czym powstaje p-nitrofenetol z wydajnością 90,9% teoretycznych.

8. Według patentu amerykańskiego¹²⁾ p-nitrofenetol powstaje z wydajnością 95% w wyniku 24-godzinnego ogrzewania w temp. 78° p-nitrochlorobenzenu, etanolu i NaOH w obecności naftenianu manganowego (lub MnO_2), przy czym w czasie procesu przez reakcyjną masę przedmuchuje się strumień powietrza.

9. Według patentu polskiego¹¹⁾ p-nitrofenetol otrzymuje się z 87-procentową wydajnością przez ogrzewanie w temp. 78° p-nitrochlorobenzenu etanolu i NaOH przy współudziale PbO_2 i Cu_2Cl_2 stosowanych w ilości 0,15 cz. wag. PbO_2 i 0,1 cz. wag. Cu_2Cl_2 na 160 cz. wag. p-nitrochlorobenzenu.

10. Patent niemiecki zastrzega stosowanie w charakterze katalizatora chlorku miedziowego i gliceryny (16 g Cu_2Cl_2 i 6,4 g gliceryny na 160 g p-nitrochlorobenzenu).

Na zakończenie przeglądu istniejących metod wytwarzania p-nitrofenetolu należy stwierdzić, że wszystkie posiadają mniejsze lub większe wady i w eksploatacji przemysłowej stwarzają wiele trudności i niespodzianek.

Ogłoszony w 1953 r. artykuł Billitza¹⁴⁾ jest jaskrawym przykładem tych trudności.

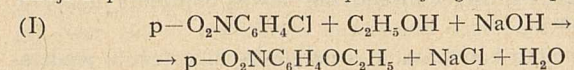
W artykule tym Billitzer informuje, że w jednym z australijskich zakładów, produkujących podczas ostatniej wojny p-nitrofenetol z p-nitrochlorobenzenu metodą ciśnieniową przy użyciu dwutlenku manganu jako katalizatora zdarzały się wypadki gwałtownego wzrostu temperatury i ciśnienia, co prowadziło do wybuchów.

W wyniku przeprowadzonych badań autor powyższy stwierdził, że przyczyną tych wybuchów był dwinitrochlorobenzen, jeżeli jego zawartość w p-nitrochlorobenzenu była większa niż 0,25%.

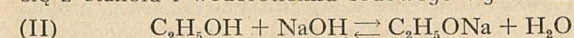
Zjawiska zachodzące w środowisku reakcji

W świetle danych z literatury procesy zachodzące w reakcji przemiany p-nitrochlorobenzenu na p-nitrofenetol przedstawiają się następująco:

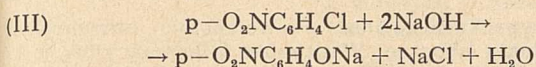
W odpowiednio dobranych, sprzyjających warunkach reakcji z p-nitrochlorobenzenu powstaje głównie p-nitrofenetol:



p-Nitrochlorobenzen reaguje tu z etylenem sodu tworzącym się z etanolu i wodorotlenku sodowego wg równania:

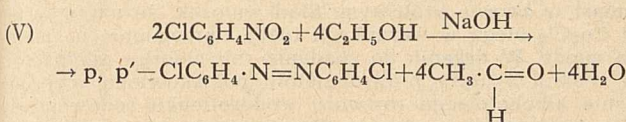
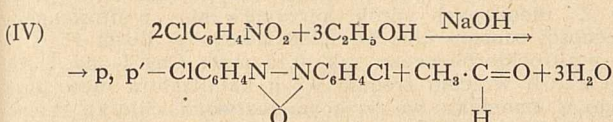


Obok reakcji wyrażonej równaniem (I) zachodzi tu jeszcze reakcja hydrolizy w stopniu zależnym od mocy użytego alkoholu (od ilości wody w środowisku reakcji) oraz stężenia i ilości wprowadzonego roztworu NaOH.



W wyniku reakcji (III) w czasie syntezy p-nitrofenolu ok. 10% p-nitrochlorobenzenu ulega hydrolizie na p-nitrofenol. Reakcję wg równania (I) prowadzi się w dużym nadmiarze etanolu (najczęściej w jego temp. wrzenia), który służy nie tylko jako bezpośredni substrat lecz również jako jej środowisko.

Ponieważ nitrozwiazki aromatyczne ulegają redukcijnemu działaniu alkoholowych roztworów wodorotlenku sodowego lub potasowego^{1,6)}, obok p-nitrofenolu mogą powstawać mało wartościowe produkty uboczne, przede wszystkim p,p'-dwuchloroazoksybenzen i p,p'-dwuchloroazobenzen zgodnie z równaniami:



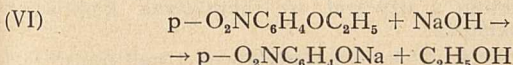
Mechanizm tych zjawisk (zachodzących zgodnie z równaniami I, III, IV, V) był przedmiotem badań Blooma i Södertäljego⁵⁾ już w roku 1921.

Reakcje przedstawione przez równania (IV) i (V) są w procesie wytwarzania p-nitrofenolu najbardziej kłopotliwe i trudne do wyeliminowania. Ruchliwość atomu chloru w wyżej wymienionych produktach ubocznych jest tak zmniejszona, że w warunkach reakcji nie udaje się go wymienić na grupę etoksylovą.

Powstający w tych przemianach aldehyd octowy zwiększa szkodliwe dla reakcji tworzenia się p-nitrofenolu redukcyjne własności środowiska.

Zgodnie z pracami Dainsa i Kenyona⁶⁾ aromatyczne nitrozwiazki mogą ulegać redukcji nie tylko pod działaniem alifatycznych alkoholów (przy współudziale alkaliów) lecz również aldehydów i ketonów. W obecności np. sodopochodnej desmotropowej odmiany enolowej acetonu nitrobenzen redukuje się na aniline.

Oprócz przemian wymienionych występuje tu jeszcze zjawisko hydrolizy p-nitrofenolu zgodnie z równaniem:



Wynika to z prac Blooma, który stwierdził, że p-nitrofenol ogrzewany dostatecznie długo z alkoholowo-wodnym roztworem wodorotlenku potasowego ulega całkowitej hydrolizie na p-nitrofenol.

Mimo pozornej prostoty reakcji (I) i wygodnych warunków, w których ona zachodzi, wytwarzanie p-nitrofenolu z p-nitrochlorobenzenu i etanolu jest procesem kapryśnym i w skali przemysłowej do prowadzenia trudnym¹⁶⁾.

Zgodnie z danymi z literatury⁸⁾ na wydajność procesu i czystość produktu końcowego mają wpływ następujące czynniki:

czystość materiałów wyjściowych, tj. alkoholu¹³⁾ p-nitrochlorobenzenu¹⁴⁾, ilość i stężenie użytego wodorotlenku sodu, alkoholu, oraz rodzaj i ilość katalizatora.

Część doświadczalna

Celem pracy było znalezienie ekonomicznej metody wytwarzania p-nitrofenolu w skali przemysłowej.

Za punkt wyjścia przyjęto opracowany w 1938 r. przez mgr. W. Liseckiego poniższy przepis laboratoryjny, według którego p-nitrofenol otrzymuje się w wyniku ogrzewania w t. 78°C p-nitrochlorobenzenu z alkoholowym roztworem wodorotlenku sodowego w obecności 2 cz. wag. dwutlenku ołowiu na 1 cz. wag. p-nitrochlorobenzenu. Do kolby zaopatrzonej w mieszałko, chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz należy wprowadzić 160 g p-nitrochlorobenzenu, 625 ml 95-procento-

wego etanolu, 320 g dobrze zmielonego suchego PbO₂ i w temp. 60° wkropić w czasie 1 godz roztwór zawierający 87,5 g NaOH w 1.000 ml 95-procentowego etanolu.

Z kolei należy mieszać ogrzewać całość w temperaturze wrzenia etanolu w ciągu 20—24 godz.

Gotący etanolowy roztwór p-nitrofenolu należy odsączyć od tlenków ołowiu i powstałego w wyniku reakcji chlorku sodowego, nadmiar NaOH zobojętnić kwasem solnym i etanol oddestylować. p-Nitrofenol należy wyjąć gorącą wodą od p-nitrofenolu, zgranulować przez wylanie na zimną wodę, odsączyć i wysuszyć. Wydajność 86—87% teoretycznych (ok. 145 g produktu o t_k 56°).

Aczkolwiek metoda ta posiada pełną wartość laboratoryjną, to jednak wykorzystanie jej do produkcji p-nitrofenolu w skali przemysłowej nastęca szereg poważnych trudności technicznych. Przede wszystkim bowiem duża ilość potrzebnego zgodnie z tą metodą dwutlenku ołowiu komplikuje bardzo operację wydzielania gotowego produktu z poreakcyjnej masy, oraz stwarza konieczność dość kłopotliwej i kosztownej regeneracji dużej masy katalizatora.

W celu opracowania na podstawie tego przepisu technicznej metody wytwarzania p-nitrofenolu podjęto badania dla:

- I. określenia minimalnej ilości PbO₂ zabezpieczającej prawidłowy bieg reakcji,
- II. opracowania technicznej metody regeneracji katalizatora,
- III. określenia możliwości stosowania PbO₂ w postaci wilgotnej pasty,
- IV. określenia wpływu czystości p-nitrochlorobenzenu na przebieg i wynik reakcji.

W toku pracy wyłoniły się dodatkowo następujące zagadnienia do zbadania:

- V. chemiczne przemiany katalizatora w czasie reakcji,
- VI. możliwość zastąpienia w katalizatorze składającym się z CuOH i PbO₂ dwutlenku ołowiu wodorotlenkiem miedziowym,
- VII. możliwość zastosowania w charakterze katalizatora reakcji samego Cu(OH)₂ (z wyłączeniem CuOH),
- VIII. Wpływ aldehydu octowego na przebieg i wynik reakcji.

Ad. I. Próby zmniejszenia ilości PbO₂

Próby syntezy p-nitrofenolu z zastosowaniem PbO₂ w ilościach mniejszych niż 2 cz. wag. dwutlenku ołowiu na 1 cz. wag. p-nitrochlorobenzenu wykazały, że wydawniejsze zmniejszenie ilości PbO₂ nie jest możliwe bez równoczesnego obniżenia wydajności reakcji i czystości produktu. Dwutlenek ołowiu użyty np. w ilości 1 cz. wag. na 1 cz. wag. p-nitrochlorobenzenu szybko traci czynny tlen, redukuje się do Pb₂O₃ i PbO (co daje się stwierdzić nie tylko za pomocą analitycznego pomiaru, lecz również wizualnie, ponieważ masa reakcyjna zmienia barwę na brązowej na pomarańczową), a p-nitrochlorobenzenu ulega redukcji do p,p'-dwuchloroazoksybenzen. Zawartość jego w produkcie końcowym rośnie przy tym w stosunku odwrotnie proporcjonalnym do ilości użytego do reakcji dwutlenku ołowiu.

W dalszych próbach w kierunku zmniejszenia ilości PbO₂ przy dodatkowym wykorzystaniu patentu DRP Nr 453429¹³⁾, wg którego do reakcji etoksylovania p-nitrochlorobenzenu etanolem w obecności wodorotlenku sodowego stosuje się w charakterze katalizatora Cu₂Cl₂ i glicerynę, znaleziono, że ilość dwutlenku ołowiu daje się bez żadnej szkody dla wydajności i jakości p-nitrofenolu zmniejszyć prawie 11-krotnie, jeżeli na 1 cz. wagową PbO₂ użyć dodatkowo 1/2 cz. wag. chlorku miedziowego. W wyniku tych prac otrzymano następujący przepis na syntezę p-nitrofenolu¹¹⁾.

Do kolby zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszałko, termometr, wkraplacz wprowadzić 160 g p-nitrochlorobenzenu (ok. 1 mol) o t_k = 81°—82°, 30 g dobrze zmielonego suchego PbO₂, 15 g 90—95-procentowego Cu₂Cl₂ oraz 500 ml 95-procentowego etanolu — rektyfikatu I gatunku i całość mieszając podgrzać do temp. słabego wrzenia etanolu. Z kolei do kolby wkropić w czasie 8—11 godz. etanolowy roztwór wodorotlenku sodowego otrzymanego przez rozpuszczenie 75 g NaOH w 750 ml 95-procentowego etanolu i mieszając utrzymywać masę reakcyjną w temperaturze słabego wrzenia etanolu przez następne 12—14 godz. Gotący etanolowy roztwór p-nitrofenolu, oddzielony od nieorganicznych ciał stałych, zobojętnić dwutlenkiem węgla lub kwasem solnym, nadmiar alkoholu oddestylować, pozostały p-nitrofenol wyjąć wodą od p-nitrofenolu i wysuszyć.

Wydajność 86—87% teoretycznych (ok. 145 g produktu o t_k 56°—57°). Metodę tę daje się wykorzystać do produkcji

p-nitrofenetolu w mniejszej skali technicznej pod warunkiem zachowaniu następujących, doświadczalnie ustalonych, parametrów procesu:

1. Stężenie wodorotlenku sodowego w środowisku reakcji nie wyższe niż 3% (konieczność starannego dozowania etanolowego roztworu NaOH);
2. Temperatura krzepnięcia p-nitrochlorobenzenu nie niższa niż 81°—82°);
3. Temperatura reakcji nie wyższa niż 78°—80° (w aparacie musi panować ciśnienie równe atmosferycznemu);
4. Rozdrobnienie dwutlenku ołowiu możliwie największe;
5. Mieszanie reakcyjnej masy zabezpieczające równomierne, ciągły kontakt fazy stałej z fazą ciekłą (katalizatora z etanolowym roztworem NaOH i p-nitrochlorobenzenu);
6. Zupełny brak w etanolu zanieczyszczeń substancjami posiadającymi redukujące własności.

Ad II. Regeneracja katalizatora

Ponieważ w metodzie powyższej na każde wyprodukowane 144 kg p-nitrofenetolu używa się 30 kg PbO_2 i 15 kg Cu_2Cl_2 , ekonomiczność i przydatność tej metody dla celów produkcyjnych jest zależna od możliwości regeneracji katalizatora.

Znaleziono, że oddzielone od p-nitrofenetolu i wymyte wodą od p-nitrofenolu oraz NaCl nieorganiczne ciała stałe składają się z tlenku miedziawego i tlenków ołowiu, które w porównaniu ze świeżym PbO_2 posiadają tylko ok. 44% czynnego tlenku.

Wykorzystując fakt, że CuO jest dobrze rozpuszczalny w wodnym roztworze chlorku amonowego, można katalizator regenerować w następujący sposób:

Pastę katalizatora odzyskanego z użytych do reakcji 30 g PbO_2 i 15 g Cu_2Cl_2 wrzucić do 800 ml 25-procentowego roztworu wodnego chlorku amonowego, całość podgrzać do temp. 90—95° i w tej temp. mieszać w ciągu 2—3 godz. W warunkach tych CuO przechodzi całkowicie do roztworu. Osad składający się z tlenków ołowiu oddzielić od roztworu chlorku aminomiedziawego, przemyć go początkowo roztworem chlorku amonowego, a następnie wodą i użyć do przerobu na dwutlenek ołowiu. Do przesączu dodać obliczoną ilość żeliwnych opiłków, ogrzać do 95°—100° i w tej temperaturze mieszać tak długo, aż pierwotnie niebieski roztwór zupełnie się odbarwi.

Wytrącony gąbczasty osad metalicznej miedzi odsączyć, wytrącić kwasem solnym od ewentualnego zanieczyszczenia żelazem i użyć do przerobu na chlorek miedziawy.

Ad III. Synteza p-nitrofenetolu w obecności PbO_2 w postaci wilgotnej pasty

W wyżej opisanych próbach do syntezy p-nitrofenetolu stosowano suchy PbO_2 , aby przez ewentualne wprowadzenie wody z pastą dwutlenku ołowiu nie obniżyć mocy etanolu. Ponieważ jednak suszenie i mielenie PbO_2 są operacjami podrażającymi koszty wytwarzania p-nitrofenetolu, a co więcej mielenie suchego dwutlenku ołowiu stwarza niebezpieczeństwo zatrucia obsługi produkcyjnej, konieczne było zbadanie przebiegu i wyniku reakcji etoksyłowania p-nitrochlorobenzenu przy użyciu PbO_2 w paście.

Do doświadczeń użyto pochodzącą z produkcji 43-procentową wilgotną pastę dwutlenku ołowiu. W wyniku wykonywanych prób nie stwierdzono żadnych istotnych różnic między działaniem PbO_2 suchego i wilgotnego. Otrzymano p-nitrofenetol ze średnią wydajnością 84% teoretycznych o $t_k = 56,5^\circ$ —56,8°. Zgodnie ze znanym faktem, że pasta PbO_2 jest aktywniejsza aniżeli dwutlenek ołowiu wysuszony, do syntezy p-nitrofenetolu tą metodą zamiast 30 g suchego PbO_2 i 15 g Cu_2Cl_2 na 160 g p-nitrochlorobenzenu wystarcza użyć 24 g PbO_2 w postaci 40—60-procentowej pasty i 10 g Cu_2Cl_2 .

Ad IV. Wpływ czystości p-nitrochlorobenzenu na przebieg reakcji

Wykonane próby syntezy p-nitrofenetolu przy użyciu p-nitrochlorobenzenu zanieczyszczonego dwunitrochlorobenzenem wykazały, że dwunitrochlorobenzen posiada w tej metodzie bardzo szkodliwy wpływ na przebieg i wynik reakcji. Synteza p-nitrofenetolu z p-nitrochlorobenzenu zanieczyszczonego dwunitrochlorobenzenem w ilościach powyżej 0,5% nie udaje się nawet przy użyciu dwukrotnie większej niż normalnie ilości PbO_2 .

Zanieczyszczenie natomiast p-nitrochlorobenzenu o-nitrochlorobenzenem w niczym nie zakłóca normalnego biegu reakcji. Próby wykonane z użyciem p-nitrochlorobenzenu zanieczyszczonego 1, 2, 3 i 5-procentami o-nitrochlorobenzenu dały w wyniku p-nitrofenetol o właściwej, chociaż nie ostrej temp. krzep., równej 57,2°C.

Ad V. Chemiczne przemiany katalizatorów w czasie reakcji

W próbach wyjaśnienia roli, jaką spełniają w reakcji dwutlenek ołowiu i chlorek miedziawy, wykonano syntezy p-nitrofenetolu z użyciem samego PbO_2 bez Cu_2Cl_2 i samego Cu_2Cl_2 bez PbO_2 .

W obu wypadkach zamiast p-nitrofenetolu otrzymywano głównie produkty uboczne. Wydzielone z poreakcyjnej masy tlenowe związki ołowiu poddano analizie i stwierdzono, że nie posiadają one zdolności utleniania jodku potasowego na wolny jod. Wynikają stąd następujące wnioski:

1) użycie samego dwutlenku ołowiu w ilości 30 cz. wagowych (0,125 mola), na 160 cz. wag. (1 mol) p-nitrochlorobenzenu nie wystarcza do zabezpieczenia grupy nitrowej przed zniszczeniem, mimo że PbO_2 całkowicie traci swój aktywny tlen.

2) PbO_2 nie jest katalizatorem w ścisłym tego słowa znaczeniu, ponieważ do syntezy trzeba go używać w ilości co najmniej 1 mola (praktycznie 1,33 mola) na 1 mol p-nitrochlorobenzenu.

3) PbO_2 jest substratem biorącym bezpośredni udział w reakcji. Z nieudanych prób otrzymywania p-nitrofenetolu w obecności samego chlorku miedziawego w ilości 15 g na 160 g p-nitrochlorobenzenu (ok. 0,15 mola Cu_2Cl_2 na 1 mol p- $\text{ON}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$) wracało średnio 9,2 g katalizatora nierozpuszczalnego w amoniaku, we wrzącym roztworze chlorku amonowego i gorącym stężonym kwasie solnym, rozpuszczalnego natomiast w kwasie azotowym. Stąd wniosek, że użyty w tej ilości Cu_2Cl_2 ulega w warunkach reakcji przemianie na metaliczną miedź. W dążeniu do zbadania roli chlorku miedziawego w reakcji syntezy p-nitrofenetolu postanowiono wyjaśnić działanie alkoholowego roztworu wodorotlenku sodowego na Cu_2Cl_2 zawieszony w etanolu. Spostrzeżono, że w zetknięciu z etanolowym roztworem NaOH już w temperaturze pokojowej krystaliczny chlorek miedziawy ulega przemianie na ciało bezpostaciowe barwy zielonkawo-żółtej.

Zgodnie z danymi z literatury¹⁵⁾ z roztworu chlorku miedziawego zadanego wodorotlenkiem sodowym wypada żółty Cu_2O , który wg Mosera, Prousta, Commillea¹⁵⁾ i innych jest wodorotlenkiem miedziawym. W związku z tym nasunął się wniosek, że katalizatorem reakcji jest nie chlorek miedziawy (jakby to wynikało z patentu niemieckiego¹³⁾), lecz tlenek względnie wodorotlenek miedziawy.

Celem stwierdzenia tego wykonano próby syntezy p-nitrofenetolu z użyciem w charakterze katalizatora mieszaniny w ilości 0,1 mola PbO_2 i 0,1 mola CuOH na 1 mol p-nitrochlorobenzenu.

W wyniku prób otrzymano p-nitrofenetol ze średnią wydajnością 85,7% o $t_k = 57^\circ\text{C}$.

Ad VI. Zakładając następnie, że PbO_2 aktywuje katalityczne działanie tlenku (wzgl. uwodnionego tlenku) miedziawego, postanowiono zbadać możliwość zastąpienia dwutlenku ołowiu wodorotlenkiem miedziawym. Zgodnie z tym wykonano syntezę p-nitrofenetolu z użyciem w charakterze katalizatora mieszaniny o składzie:

- a) 0,05 mola CuOH i 0,05 mola Cu(OH)_2 na 1 mol p-nitrochlorobenzenu
- b) 0,075 mola CuOH i 0,075 mola Cu(OH)_2 na 1 mol p-nitrochlorobenzenu
- c) 0,1 mola CuOH i 0,1 mola Cu(OH)_2 na 1 mol p-nitrochlorobenzenu

Próby a) dały wynik negatywny: otrzymano głównie produkty uboczne.

Próby b) dały p-nitrofenetol z wydajnością ok. 72,2% o $t_k = 52,2^\circ$, zanieczyszczony produktami ubocznymi reakcji. Tlenki miedzi redukowały się przy tym w dużej mierze na miedź metaliczną.

Jednocześnie zaobserwowano tu ciekawe zjawisko (o którym nie znaleziono żadnej wzmianki w dostępnej literaturze technicznej z zakresu otrzymywania p-nitrofenetolu) powstawania ubocznych związków posiadających prawdopodobnie charakter estrów. W odzyskanym bowiem alkoholu (z prób b) stwierdzono obecność substancji o charakterystycznym zapachu estrowym zbliżonym do zapachu octanu etylowego. Sprawy tej bliżej nie badano.

W wyniku prób c) otrzymano p-nitrofenetol z wydajnością 85,7—88% teoretycznych o $t_k = \text{ok. } 57^\circ$, przy czym czas reakcji wynosił średnio 14 godz.

Ad VII. Wykorzystując spostrzeżenia, że katalizatory w warunkach reakcji ulegają redukcji oraz, zakładając że ewentualnie potrzebny dla właściwego przebiegu reakcji Cu_2O powstanie z Cu(OH)_2 , wykonano próby z użyciem w charakterze katalizatora samego Cu(OH)_2 w ilości 0,2 mola na 1 mol

Wpływ aldehydu octowego na przebieg i wynik reakcji syntezy p-nitrofenetolu

Próba Nr	Surowce	Zawartość aldehydu w etanolu użytym do reakcji % wag	Sposób dodawania roztworu NaOH do reaktora	Czas dogrzewania do temp. wrzenia godz.	Temperat. reakcji °C	Czas reakcji godz.	T _k p-nitrofenetolu °C	Wydajność reakcji, % teoret.	Uwagi
1	NO ₂ C ₆ H ₄ Cl — 40 g Cu(OH) ₂ — 4,875 g NaOH — 18,75 g etanol — 312,5 ml	ok. 1%	wkrapłano w czasie 3 godz. w temp. wrzenia	—	78	—	—	—	masa zczzerwieniała po dodaniu 1/2 ilości roztworu NaOH. Zamiast p-nitrofenetolu otrzymano produkty uboczne.
2	„ „	0	„ „	—	78	13	568	85,7	przez cały czas reakcji masa reakcyjna ma zielonkawo-brązowe zabarwienie.
3	„ „	ok. 0,4	„ „	—	78	—	—	—	jak w próbie 1
4	„ „	0	„ „	—	78	13	56,9	86	jak w próbie 2
5	„ „	ok. 0,2	„ „	—	78	—	—	—	jak w próbie 1
6	„ „	0	„ „	—	78	13	56,8	85,6	jak w próbie 2
7	„ „	0,11	„ „	—	78	13	44,8	84	przez cały czas reakcji masa miała czerwono-brązowe zabarwienie
8	„ „	ok. 0,2	roztwór NaOH dodano do reaktora — jednorazowo w temp. 20°C	3	78	—	—	—	Po półgodzinnym ogrzewaniu w temperaturze wrzenia masa zczzerwieniała. Otrzymano produkty uboczne
9	„ „	0	„ „	3	78	13	56,8	85,6	jak w próbie 2
10	„ „	0	„ „	0,5	78	13	56,6	85,5	
11	„ „	0	jednorazowo w postaci stałej	0,5	78	10	56,6	84	Wskutek nieszczelności pod koniec próby wszystkie alkohol wyparował z kolby
12	„ „	0	„ „	0,5	78	10	56,2	87	w etanolu powrotnym stwierdzono obecność aldehydu octowego
13	„ „	0	jednorazowo w postaci roztworu alkoholowego	2	78	10	56,6	84,5	Przy użyciu Cu(OH) ₂ w ilości 0,15 mola na 1 mol p-nitrochlorobenzenu
14	„ „	0	„ „	2	78	—	—	—	Przy użyciu 0,1 m Cu(OH) ₂ na 1 mol p-nitrochlorobenzenu masa zczzerwieniała po 20-tu minutach ogrzewania we wrzeniu. Otrzymano produkty uboczne

p-nitrochlorobenzenu. Próby te dały wynik pozytywny; otrzymano p-nitrofenetol z wydajnością ok. 87,6% i t_k = 56,8 — 57,1°C, przy czym reakcja trwała średnio 14 godz. Można stąd wyprowadzić wniosek, że katalizator ten zmniejsza redukcyjne działanie alkoholowego roztworu wodorotlenku sodowego na grupę nitrową. Zwrócono na to specjalną uwagę i stwierdzono, że bez żadnej szkody dla przebiegu reakcji eta-

nolowy roztwór NaOH można wprowadzić do reaktora znacznie szybciej, aniżeli to było możliwe w metodzie z PbO₂ (1 — 1,5 godz. zamiast 8 — 11 godz.).

Poza tym zauważono, że przy użyciu tego katalizatora można otrzymać p-nitrofenetol bez szkody dla wydajności i czystości z p-nitrochlorobenzenu zanieczyszczonego dwunitrochlorobenzenem w ilości do 0,5%. Wyniki te otrzymano przy sto-

Zestawienie wyników syntezy p-nitrofenetolu z różnymi ilościami i proporcjami katalizatorów

Lp.	Rodzaj katalizatora		Ilość moli katal. na 1 mol p-nitrochl.b.	Rodzaj zaniecz. w p-nitrochl.b., %	Czas reakcji godz.	Wydajn. reakcji, %	T _k prod. °C	Uwagi
1	2		3	4	5	6	7	8
1	PbO ₂ suchy, Cu ₂ Cl ₂		0.125, 0.15	dwunitrochlorobenzen poniżej 0,1	22	83.3—85.7	56—57	
2	PbO ₂ w postaci 43% pasty	Cu ₂ Cl ₂	0.125, 0.15	„ „	22	82—83,3	56.3	
3	„ „	„	0.05, 0.05	„ „	—	—	—	otrzymano produkty uboczne
4	„ „	„	0.1, 0.1	„ „	22	84—85	56.5	
5	„ „	„	0.1, 0.1	dwunitrochlorobenzen 0,5	—	—	—	otrzymano produkty uboczne
6	„ „	„	0.2, 0.1	„ „	—	—	—	„ „
7	„ „	„	0.1, 0.1	o-nitrochlorobenzen 5	22	83	57,2	
8	„	CuOH w paście	0.1, 0.1	dwunitrochlorobenzen poniżej 0,1	22	85.7	57	
9	Cu(OH) ₂ w postaci pasty	CuOH w postaci pasty	0.05, 0.05	„ „	14	—	—	otrzymano produkty uboczne
10	„	„	0,075, 0,075	„ „	14	72.2	52.2	
11	„	„	0.1 0.1	„ „	14	85.7—88	57	
12	Cu(OH) ₂ w postaci pasty		0.2	„ „	14	87.6	57	
13	„	„	0.2	dwunitrochlorobenzen 0,5	19	86,2	57,3	

sowaniu do syntezy 95-procentowego etanolu czystego, oraz powrotnego, oczyszczonego i wzmocnionego do 95% przez destylację z nad wodorotlenku sodowego (użytego w ilości 3% w stosunku do surowego alkoholu powrotnego).

Ad VIII. Wpływ aldehydu octowego na reakcję syntezy p-nitrofenetolu w obecności Cu(OH)₂

W trakcie doświadczeń stwierdzono, że przy użyciu do reakcji nieoczyszczonego lub niedostatecznie oczyszczonego etanolu powrotnego zamiast p-nitrofenetolu otrzymuje się głównie bezużyteczne produkty reakcji ubocznych.

Celem wykrycia przyczyny tego zjawiska etanol powrotny poddano analizie i znaleziono, że jest on zanieczyszczony aldehydem octowym, przy czym etanol odzyskiwany z nieudanych syntez p-nitrofenetolu zawierał go znacznie więcej, aniżeli etanol powracający z prób udanych. Z kolei dla wyjaśnienia wpływu aldehydu octowego na reakcję syntezy p-nitrofenetolu wykonano szereg prób tej syntezy używając do nich etanol skażony różnymi ilościami aldehydu. W wyniku tych prób stwierdzono, że etanol zanieczyszczony aldehydem octowym w ilości powyżej 0,1% nie nadaje się do produkcji p-nitrofenetolu metodą z zastosowaniem Cu(OH)₂ jako katalizatora. Stwierdzenie tego faktu jest bardzo ważne z tego względu, że proces etoksylovania p-nitrochlorobenzenu prowadzi się w dużym nadmiarze etanolu, który jako alkohol powrotny znajduje się w ciągłym obiegu produkcyjnym. Ponieważ etanol powrotny jest z reguły zanieczyszczony aldehydem octowym, sprawa starannego oczyszczania etanolu powrotnego od aldehydu octowego posiada zasadnicze znaczenie dla produkcji p-nitrofenetolu.

W celu dodatkowego sprawdzenia szkodliwości aldehydu octowego na przebieg reakcji wykonano równolegle, obok nieudanych prób syntezy p-nitrofenetolu z użyciem etanolu skażonego aldehydem, próby z użyciem tego samego etanolu uwolnionego uprzednio od aldehydu za pomocą utlenienia nadtlenkiem wodoru w obecności NaOH. Z prób tych otrzymywano zawsze wyniki pozytywne. Prócz tego stwierdzono, że uży-

cie do reakcji etanolu wolnego od aldehydu pozwala na jednorazowe wprowadzenie do reaktora wszystkich surowców łącznie z wodorotlenkiem sodu, przy czym już po 10 godz. ogrzewania w temperaturze wrzenia otrzymuje się p-nitrofenetol o t_k = 56,2° z wydajnością 87%.

Czysty etanol umożliwia również użycie do reakcji mniejszej ilości katalizatora (0,15 m Cu(OH)₂ na 1 m p-nitrochlorobenzenu).

Uwaga: Etanol badano na zawartość aldehydu octowego wg następującego przepisu:

Do 10 ml 5-procentowego świeżo sporządzonego wodnego roztworu nitroprusydku sodowego, zmieszanego z 2—3 kroplami pirydyny, dodać kilka kropeł badanej próbki. W zależności od ilości aldehydu octowego po skłóceniu roztwór zabarwia się na kolor od różowego do ciemno-niebieskiego (Lunge-Berl, III, 868/1923 r.).

Reakcję syntezy p-nitrofenetolu przy użyciu Cu(OH)₂ jako katalizatora prowadzono wg następującego przepisu¹⁷⁾.

Do kolby o pojemności 750 ml, zaopatrzonej w mieszało, chłodnicę zwrotną, termometr i wkraplacz wprowadza się:

40 g p-nitrochlorobenzenu (o t_k = 81°—82°), ok. 4,875 g wodorotlenku miedziowego w postaci 20—30-procentowej pasty oraz 125 ml 95-procentowego etanolu wolnego od aldehydu octowego.

Zawartość kolby mieszając podgrzać do 78—80° i w tej temperaturze dodać w ciągu 1—1,5 godz etanolowy roztwór wodorotlenku sodowego otrzymany przez rozpuszczenie 18,75 g NaOH w 187,5 ml 95-procentowego czystego etanolu. Całość utrzymywać przy mieszaniu w temp. wrzenia etanolu w ciągu 10—13 godz. Po stwierdzeniu, że reakcja zaszła do końca (przez określenie t_k produktu, która musi wynosić co najmniej 56°C) nadmiar NaOH zobojętnić kwasem węglowym lub solnym, gorący etanolowy roztwór p-nitrofenetolu oddzielić od mineralnych ciał stałych, alkohol oddestylować, otrzymany p-nitrofenetol wymyć wodą od p-nitrofenolu i wysuszyć. Otrzymuje

się ok. 36,8 g produktu o $t_k = 57,1^\circ$. Wydajność 87,6% teoretycznych.

Oddzielony katalizator w ilości ok. 4,35 g (w przeliczeniu na subst. suchą) zawierający ok. 66,2% Cu_2O , 15,3% CuO oraz 18,5% subst. organicznych, rozpuszcza się w ok. 5-procentowym HNO_3 , roztwór odsącza od zanieczyszczeń, wytrąca z niego wodorotlenkiem sodowym $\text{Cu}(\text{OH})_2$, który po uzupełnieniu strat zwraca się do reakcji syntezy p-nitrofenetolu.

Zalety metody

Wykorzystanie dla celów produkcyjnych spostrzeżenia, że wodorotlenek miedziowy jest dobrym katalizatorem w reakcji syntezy p-nitrofenetolu spowoduje znaczne ulepszenie przemysłowej metody wytwarzania p-nitrofenetolu, w której dotychczas w charakterze katalizatora stosuje się mieszaninę PbO_2 i Cu_2Cl_2 .

Dzięki wprowadzeniu nowej metody do ruchu uzyska się wydajne obniżenie przemysłowych kosztów wytwarzania p-nitrofenetolu przez:

1. Uproszczenie wytwarzania i regeneracji katalizatora
2. Zwiększenie przelotowości aparatury produkcyjnej dzięki temu, że czas trwania reakcji jest prawie dwa razy krótszy
3. Uproszczenie operacji wydzielania p-nitrofenetolu z porakcyjnej masy
4. Zmniejszenie do minimum niebezpieczeństwa niepowodzeń produkcyjnych (psucia się szarż produkcyjnych), co niewątpliwie stanowi najcenniejszą zaletę nowej metody.

Metoda ta bowiem pozwoli na znacznie większą tolerancję następujących parametrów:

1. Szybkość dozowania roztworu wodorotlenku sodowego
2. Temperatura reakcji
3. Efektywność mieszania (wodorotlenek miedziowy ze względu na swoją strukturę fizyczną i stosunkowo niski ciężar gatunkowy daje się znacznie łatwiej utrzymywać w zawieszeniu w całej masie fazy ciekłej)
4. Czystość p-nitrochlorobenzenu.

Dzięki temu będzie metoda ta w warunkach fabrycznych łatwa do sterowania i mało wrażliwa na ewentualne błędy i niedociągnięcia w pracy obsługi produkcyjnej.

Jedynym zasadniczym parametrem, warunkującym również i w nowej metodzie powodzenie produkcyjne, jest parametr odpowiedniej czystości kierowanego do produkcji alkoholu etylowego.

Stała i staranna kontrola etanolu na nieobecność w nim aldehydu octowego zabezpieczy w pełni normalny przebieg procesu technologicznego i pozwoli uzyskiwać zamierzone efekty produkcyjne.

Po wykonaniu niniejszej pracy oraz zgłoszeniu metody do opatentowania w sprzedaży ukazała się książka pt. „Chimija i technologia chemikofarmaceutycznych preparatów” Medgiz 1954 r., w której na stronie 174 autor M. C. Robert Niku podaje schematyczny opis technicznej metody wytwarzania p-nitrofenetolu. W metodzie tej w charakterze katalizatora dla reakcji wymiany atomu chloru w p-nitrochlorobenzenie na grupę etoksylową stosuje się siarczan miedzi, względnie bliżej nieokreślone kompleksowe połączenie siarczana miedzi z gliceryną. Z opisu metody nie wynika, aby autor zdawał sobie sprawę z udowodnionego w niniejszej pracy faktu, że katalizatorem powyższej reakcji może być nie tylko kompleksowy

związek dwuwartościowej miedzi z gliceryną¹⁶⁾, lecz i powstający w środowisku reakcji sam wodorotlenek miedziowy.

Konsekwencją tego niezrozumienia jest inny w metodzie opisanej przez M. C. Robert Niku sposób przyrządzania katalizatora niż w niniejszej pracy.

Otrzymano 6.V.55

Краткое изложение

Дан синтетический обзор технических методов получения п-нитрофенетола из п-нитрохлорбензола и этилового спирта в присутствии щелочей. Рассмотрены побочные реакции со специальным учётом их вредности для главной реакции. Изложен ход экспериментальных работ автора по подбору катализатора реакции. В результате этих работ установлено, что одним из наилучших катализаторов для введения этоксиальных групп в п-нитрохлорбензол является гидроокись меди. Обосновано преимущество метода с употреблением $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с точки зрения производственных целей.

Summary

A synthetic survey of technical methods of synthesizing p-nitrophenetole from p-nitrochlorobenzene and ethanol in presence of alkalis has been given. The side reactions have been discussed with special consideration of their noxious influence on the main process. Experimental work of the author on the choice of catalyst for the reaction has been described. As result of this work it has been found that copper hydroxide is one of the best catalysts for the reaction of ethoxylation of p-nitrochlorobenzene. The superiority of the method with copper hydroxide over other methods from the point of view of its applicability in production has been explained.

Literatura

1. C. Willgerodt, *Ber.*, **14**, 2636 (1881)
2. J. Schwitzer, *Die Fabrikation pharm. und. chem.-technischer Produkte*, Berlin 1938
3. P. H. Groggins, *Unit Processes in Organic Synthesis*, New York 1953
4. H. Mc. Cormack, G. J. Stockman, *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 278 (1939)
5. A. V. Blom. Sädertälje, *Helv. Chim. Acta*, **4**, 297 (1921)
6. F. B. Dains, W. O. Kenyon, *Chem. Zbl.*, **11**, 986 (1931)
7. D. H. Richardson, *J. Chem. Soc.*, (1926), 522
8. S. Aoyama, K. Nonai, *J. Pharm. Soc. Japan*, **53**, 110 (1953)
9. B. B. Dey, T. R. Govindachari, H. V. Udupa, *J. Sci. Ind. Research (India)*, **4**, 369 (1945); **5**, Nr 2 (1946); **5**, 37 (1946); *Chem. Abstr.*, **40**, 6448 (1946); **41**, 2407 (1947); **43**, 2599 (1949)
10. *Pat. ind.*, 34411 (1948); *Chem. Abstr.*, **43**, 687 (1949)
11. *Pat. PRL* 34258 (1949)
12. *Pat. amer.*, 2545597 (1951); *Chem. Abstr.*, **45**, 7594 (1951)
13. *Pat. niem.* 453429 F (1927)
14. A. W. Billitzer, *Industr. Chemist*, **29**, 63 (1953)
15. M. W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, London 1947
16. N. N. Worozcow, *Podstawy syntezy półproduktów i barwników*, Warszawa 1954
17. *Pat. PRL* 38232 (1954)

Synteza ureidu kwasu fenylooctowego

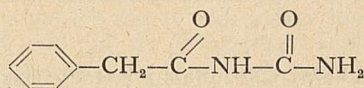
E. Borowski i J. Konopa

Katedra Technologii Środków Leczniczych Politechniki Gdańskiej

547.586.2:547.495.6

Opracowano warunki syntezy ureidu fenylooctowego (tzw. „fenuronu”). Preparat otrzymano przez sprzęganie chlorku kwasu fenylooctowego z mocznikiem.

Ureid kwasu fenylooctowego został wprowadzony do leczenia epilepsji w r. 1949 przez Swinyard¹⁾. Porównanie własności



przeciwdrgawkowych leku z dotychczas znanymi preparatami antyepileptycznymi w próbach na zwierzętach, które poddawano eksperymentalnym wstrząsom bądź metodami chemicznymi,

bądź też elektrycznymi, jak również badanie pozostałych własności farmakologicznych dało zadowalające wyniki²⁻¹³⁾. Toksyczność ureidu fenylooctowego okazała się niewielką. Dla myszy, szczurów i kotów dawka toksyczna wynosi przy podaniu doustnym 3 — 5 g na kilogram wagi⁷⁾. Cecha ta stawia ten preparat przed innymi dotąd poznanymi, chociaż działanie jego bywa niejednokrotnie słabsze od niektórych pozostałych związków przeciwdrgawkowych.

Najkorzystniejsze działanie ma wywierać ureid fenylooctowy w połączeniu z barbituranami⁹⁾.

Miejszem w ustroju, w którym następuje unieczynnienie ureidu, jest prawdopodobnie wątroba, gdyż uszkodzenie tego organu (eksperymentalne) wzmacnia działanie przeciwdrgawkowe preparatu¹⁴⁾.

Zbadano szereg pochodnych ureidu fenylooctowego^{3, 10, 11)} oraz ureidy innych kwasów^{6, 7)}. W kraju zagadnieniem tym zajmowała się J. Łubieńska, która syntezowała i zbadała szereg pochodnych acylowych mocznika⁶⁾. Z danych tych wynika, że najkorzystniejsze działanie wywiera sam ureid fenylooctowy. Zwrócono też uwagę na fenyloetyloacetylomocznik.

Ureid fenylooctowy wszedł za granicę do handlu pod nazwą „fenuron”. Syntezę ureidu fenylooctowego przeprowadzili Berlingozzi i współpracownicy⁹⁾. Autorzy ci jednak nie podali szczegółowych danych.

W pracowni przy Katedrze Technologii Środków Leczniczych opracowaliśmy dokładne parametry syntezy wymienionego preparatu. Wyprodukowaną substancję dostarczono kilku placówkom, które stosowały ten lek do leczenia epilepsji.

Ureid fenylooctowy otrzymywaliśmy — niezależnie od Berlingozzi — przez acylowanie mocznika chlorkiem kwasu fenylooctowego.

Chlorek kwasu fenylooctowego najlepiej jest otrzymać wg Meyera z kwasu fenylooctowego i chlorku tionylu¹⁵⁾. Badania porównawcze z kilkoma innymi metodami wykazały bezwzględną wyższość tej metody, zarówno ze względu na dobrą wydajność (uzyskiwaliśmy 90%), jak też i przydatność do celów technicznych.

Acylowanie mocznika chlorkiem fenylooctowym przeprowadzono w dwojaki sposób: przez bezpośrednią reakcję obu substratów oraz przeprowadzając reakcję w środowisku obojętnego rozpuszczalnika. Metoda pierwsza jest dogodniejsza w warunkach laboratoryjnych, druga zaś może znaleźć zastosowanie w technice.

Bezpośrednie acylowanie mocznika chlorkiem fenylooctowym jest reakcją wysoce egzotermiczną. Ponieważ produkt otrzymuje się w postaci zwartego stopu, regulowanie temperatury w czasie reakcji jest nadzwyczaj utrudnione, a przy acylowaniu większych ilości wręcz niemożliwe. W tym ostatnim wypadku mieszanina reagująca rozgrzewa się tak silnie, że tworzą się zabarwione produkty rozkładu oraz uboczny produkt reakcji — ureid dwufenylooctowy, bardzo trudno rozpuszczalny i nie wykazujący działania leczniczego. Z tych względów metoda bezpośredniej reakcji między substancjami, chociaż prostsza, nie może znaleźć zastosowania w technice. Nadaje się natomiast dobrze do celów laboratoryjnych. Ilość użytego jednorazowo chlorku nie powinna przekraczać 100 g. Należy stosować nadmiar mocznika w celu uniknięcia powstania ureidu dwufenylooctowego.

Zastosowanie obojętnego rozpuszczalnika powoduje przez rozcieńczenie chlorku fenylooctowego zwolnienie szybkości reakcji. Ponadto temperatura mieszaniny reagującej jest ograniczona przez temperaturę wrzenia rozpuszczalnika. Cały proces przebiega więc łagodnie. Do reakcji mogą być brane duże ilości substratów. Obniżenie temperatury reakcji oraz zwolnienie jej szybkości redukuje do minimum powstawanie produktów ubocznych.

a) Do okrągłodennej szerokoszyjnej kolby daje się 77 g (0,5 mola) chlorku kwasu fenylooctowego oraz 60 g (1 mol) dobrze zmielonego mocznika. Kolbę zaopatruje się w powietrzną chłodnicę zwrotną. Wydobywający się w czasie reakcji chlorowódor odprowadza się do naczynia absorbującego. Zawartość kolby ogrzewa się na początku ostrożnie na łaźni wodnej do zapoczątkowania reakcji, po czym szybko zdejmuję. Całość należy pozostawić aż do ostygnięcia. Produkt reakcji w postaci twardego nieco zabarwionego stopu zadaje się w kolbie wodą i pozostawia na noc. Pod wpływem wody twarda masa mięknie i staje się możliwa do rozdrobnienia. Masę tę rozdrabnia się w moździerzu i wytrząsa z kilkoma porcjami zimnej wody. Usuwa się w ten sposób nadmiar mocznika. Ureid fenylooctowy jest w zimnej wodzie nadzwyczaj trudno rozpuszczalny. Otrzymaną substancję wytrząsa się następ-

nie z roztworem sody, sączy i przemycza wodą. Przemycanie sodą ma na celu usunięcie powstałych w wyniku hydrolizy chlorku bardzo drobnych ilości kwasu fenylooctowego, który zanieczyszcza produkt.

Otrzymaną substancję suszy się i przekrystalizowuje z alkoholem. Ponieważ zbyt długie ogrzewanie z alkoholem nie jest korzystne, należy przy krystalizacji wsypać dobrze sproszkowany ureid do wrzącego alkoholu i zaraz po rozpuszczeniu sączyć.

Związek tworzy we wrzącym alkoholu roztwór około 2,5 — procentowy. Substancja przekrystalizowana posiada temperaturę topnienia 209 — 210°. Powtórna krystalizacja daje nieznaczne podwyższenie temperatury topnienia (212°). Temperatura ta nie ulega zmianie przy dalszych krystalizacjach. Wydajność reakcji — 53 g tj. około 60% wydajności teoretycznej.

b) Do kolby kulistej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i mieszało daje się 130 g dobrze zmielonego mocznika i 60 ml benzenu. Ogrzewa się na łaźni wodnej do temperatury wrzenia, puszcza w ruch mieszało i wkrapla stopniowo 200 g chlorku kwasu fenylooctowego, po czym ogrzewa jeszcze w ciągu 20 minut. Zawartość kolby gęstnieje. Po ostudzeniu odsąca się osad, przemycza wodą, następnie wytrząsa z roztworem sody i znów przemycza wodą i suszy. Surowy produkt jest śnieżnobiały o dużym stopniu czystości. Temperatura topnienia wynosi 206°. Dla otrzymania preparatu zupełnie czystego należy przekrystalizować z alkoholu. Wydajność jest mniej więcej równa uzyskiwanej w poprzedniej metodzie.

Otrzymano 10.V.55

Краткое изложение

Разработаны условия синтеза фенилуксусного уреида (так называемого „фенурона”). Препарат получается сщеплением хлорида фенилуксусной кислоты и мочевины.

Summary

The conditions of synthesizing ureide of phenylacetic acid have been worked out. The product has been obtained by coupling phenylacetic acid chloride with urea.

Literatura

1. E. A. Swinyard *J. Am. Pharm. Assoc.*, **38**, 201 (1949)
2. S. Carter, H. Houston, Merrit, *Lancet*, **70**, 103 (1950)
3. E. A. Swinyard, J. E. P. Toman, J. M. Jolley, M. Henrie, *J. Pharmacol. Exptl. Therap.* **100**, 151 (1950)
4. J. Cheymol, J. Thuiller, *Archiv intern. pharmacod.* **83**, 593 (1950)
5. N. A. Pereira, J. E. Fuchez, H. Moussatche, *Rev. brasil. farm.* **32**, 185 (1951)
6. J. Łubieńska, *PAU Rozprawy Wydziału Lekarskiego*, **12**, 6, 20 (1951)
7. G. M. Everett, R. K. Richards, *Pharmacol. Exptl. Therap.* **106**, 303 (1952)
8. E. A. Swinyard, C. Brown, L. S. Goodman, *J. Pharmacol. Exptl. Therap.* **106**, 313 (1952)
9. S. Berlingozzi, R. Marri, D. Centini, M. Radicchi, G. Di Paco, *Monerva med.* **43**, II 385 (1952)
10. E. Frommel, C. Radouco, P. Gold, G. Greder, D. Melkonian, S. Radouco, L. Strassberger, F. Valette, M. Docomun, *Arch. intern. pharmacod.* **92**, 44 (1952)
11. E. Frommel, C. Radouco, P. Gold, G. Greder, S. Radouco, G. Burgemeister-Guex, L. Strassberger, F. Valette, M. Docomun, *Arch. intern. pharmacod.* **92**, 368 (1953)
12. L. S. Grodman, M. S. Grewal, W. C. Brown, E. A. Swinyard, *J. Pharmacol. Exptl. Therap.* **108**, 168 (1953)
13. S. J. Hopkins, *Chemist a. Druggist*, **161**, 628 (1954)
14. L. C. Weaver, E. A. Swinyard, L. S. Goodman, *Proc. Soc. Exptl. biol. Med.*, **80**, 744 (1952)
15. H. Meyer, *Monatsh.*, **22**, 427

Errata

Ustęp artykułu na str. 469 (lewa szpalta) tuż pod fotografią zaczynający się od słów „Rezultatem metody Piekielnego...” do słów „Rozszerzenie inicjatywy pracy zespołowej...” (14 wierszy) powinien się znaleźć w zakończeniu artykułu na str. 470.

Badania kwasoodporności tworzyw ceramicznych w kwasie azotowym i porównanie wyników z metodami konwencjonalnymi

H. Jodko i M. Wiekiera

666.3:620.193.41

Samodzielna Pracownia Antykorozyjna IChO

Stosowana dotychczas metodyka badania kwasoodporności tworzyw ceramicznych nie uwzględnia w szczególności badania odporności na kwas azotowy, w którym tworzywa te często pracują w przemyśle. Po przeprowadzeniu badań szeregu tworzyw ceramicznych krajowych i zagranicznych stosując różne metody oznaczania, stwierdzono, że dla wykazania stopnia odporności tworzyw na kwas azotowy należy obok konwencjonalnych badań w kwasie siarkowym przeprowadzić równoległe badania porównawcze w kwasie azotowym.

Niniejsza praca miała na celu porównanie z metodami konwencjonalnymi specjalnie opracowanej metody badania kwasoodporności na kwas azotowy materiałów ceramicznych oraz zapraw kwasoodpornych pochodzenia krajowego. Badania postanowiono przeprowadzić wg kilku metod, aby uzyskać materiał porównawczy.

Własności zapraw krajowych porównano z własnościami zaprawy importowanej. W doborze metod oparto się na normach (PN i GOST) oraz na zebranej dokumentacji, uzupełniając ją własną oryginalną metodyką pomiarów, która odnosi się do badań kwasoodporności wyłącznie w kwasie azotowym, ponieważ w literaturze nie znaleziono w tym kierunku żadnych wskazówek.

Zebrany materiał należy traktować jako wstępny materiał badawczy, który wymaga, jak to podano we wnioskach, pewnych uzupełnień, tym nie mniej referuje szereg liczbowych danych, dotąd nie publikowanych.

Dokumentacja

Kargin¹⁾ podaje następującą charakterystykę kwasoodporności tworzyw niemetalicznych dla kwasu azotowego:

granit	97,5%
besztaunit	98,0%
andezyt	95,5%
kwarcyt i kwarc	99,5%

Wg Kargina kwasoodporną cegłę (normalną i w postaci kształtek) stosuje się do wykładania wież, zbiorników dla kwasów, rurociągów gazowych. Kwasoodporność cegły pierwszego gatunku $\geq 95\%$, nasiąkliwość $\leq 8\%$; drugiego gatunku $\geq 90\%$ i $\leq 12\%$. W wieżach na ruszt należy stosować wyborową cegłę o kwasoodporności $\geq 97\%$ i nasiąkliwości $\leq 5\%$. Płytki kwasoodporne winny mieć kwasoodporność $\geq 96\%$, nasiąkliwość $\leq 4,5\%$.

Grigoriew²⁾ wyjaśnia, że zmiana składu mineralogicznego materiału wyjściowego przy wyrobie tworzyw ceramicznych w wysokich temperaturach prowadzi do utworzenia silimanitu i mullitu, związków odznaczających się dużą odpornością chemiczną na kwasy.

Najintensywniej działają kwasy, których stężenie jest tak dobrane, że odpowiada najwyższemu stopniowi ich dysocjacji, np:

Kwas	Stężenie kwasu w % o maksymalnej dysocjacji
Siarkowy	33
Azotowy	30
Solny	20
Fosforowy	50
Octowy	20

Zapraw sporządzonych na szkle wodnym nie powinno się badać na kwasoodporność w stanie sproszkowanym, lecz w postaci kształtek.

Grigoriew proponuje następujący sposób badania:

1. Przygotowane kształtki przetrzymać w powietrzu w temperaturze 20°C przez 10 dni, potem zanurzyć na 10 dni (względnie 30 dni) do środowiska korodującego.
2. Przemyc próbki wodą i po 2 godzinach zbadać na rozrywanie lub ściskanie. Porównać wynik z próbkami przebywającymi cały czas w powietrzu.

Jeśli zaprawa jest niezbyt odporna świadczy to o nadmiarze niezwiązanego szkła wodnego w mieszaninie.

Poliakow³⁾ zwraca uwagę na szereg ważnych momentów przy oznaczaniu kwasoodporności. Ograniczenie się do badania kwasoodporności tylko rozdrobnionego materiału nie zawsze jest celowe, gdyż w warunkach przemysłowych nie pracuje materiał rozdrobniony, lecz powierzchnia materiału. Większość materiałów podczas badania w postaci kawałków wykazuje większą kwasoodporność niż w stanie rozdrobnionym. Są jednak materiały, które wykazują dobrą kwasoodporność w stanie rozdrobnionym ulegając natomiast rozpadowi, gdy poddawać je działaniu korozyjnemu w kawałkach (np. niektóre gatunki granitu, kwarcytu w stanie rozdrobnionym wykazywały kwasoodporność 97 — 98%).

Poliakow podaje, że obecnie stosuje się częściej badania wytrzymałości przed i po korozji, niż badania kwasoodporności w stanie rozdrobnionym. Poza tym stwierdzono, że jednokrotne badanie kwasoodporności nie daje pełnej charakterystyki odporności tworzywa. Np. dwa materiały po jednokrotnym badaniu dały wyniki na kwasoodporność 92% i 94%; po sześciokrotnym badaniu — 99,9% i 97,7%. Wielokrotnym badaniom należy poddawać zwłaszcza materiały wykazujące kwasoodporność $< 95\%$.

Dane o zaprawach „Hoechst” podaje Taschenbuch der Kitten und Klebstoffe⁴⁾ w dość ogólnym ujęciu.

W pracy Z. Kozielskiej⁵⁾ przeprowadzano badania kwasoodporności w stanie rozdrobnionym wg metody zawartej w normie PN/C-1601. Kwasoodporność metodą kostkową określono na próbkach o wymiarach $30 \times 30 \times 30$ mm przez działanie 75-procentowym kwasem siarkowym (c. wł. 1,68 lub 58,2° Bé). Temperaturę wrzenia utrzymywano przez 64 godziny. Po gotowaniu w wodzie próbkę przepłukiwano do zaniku reakcji na kwas. Suszono w 110°C przez 4 godziny, prażono w 900°C. Stratę na ciężarze podaje się w % wagowych. Zbliżoną metodę podaje norma DIN 4092. Norma resortowa RN/MO-83 na „Materiały Ogniotrwałe Kwasoodporne dla Wież Absorpcyjnych Kwasu Azotowego” podaje w tablicy 3:

Porowatość względna	Wskaźnik
a) dla kształtek i prostek formowanych maszynowo	$< 10\%$
b) dla kształtek i prostek formowanych ręcznie	$< 12\%$
Kwasoodporność (straty na ciężarze)	$< 1\%$

Uwaga: Metoda oznaczania kwasoodporności w 75-procentowym H_2SO_4 miała dla naszych badań trzy ujemne momenty:

1. oznaczanie należałoby przeprowadzić w kwasie siarkowym a nie azotowym,
2. oznaczenie trwające 64 godzin nie wytrzymuje konkurencji z metodą wg GOST 473—41, w której gotowanie w stęż. H_2SO_4 trwa tylko godzinę,
3. wycinanie próbek $30 \times 30 \times 30$ mm z masywu kształtki stanowi trudność dla niektórych laboratoriów.

Wg normy PN/C-1601 „Materiały ogniotrwałe. Metody badań” dla oznaczania kwasoodporności pobiera się 100 g próbki z frakcji rozdrobnionego materiału o wielkości ziarna od 0,5 do 0,8 mm i zadaje mieszaninę złożoną z 50 ml stęż. H_2SO_4 (c. wł. 1,84) i 20 ml stęż. HNO_3 (c. wł. 1,4) oraz 130 ml wody destylowanej.

Zawartość parownicy odparowuje się na kąpeli piaskowej aż do wywiązania się dymów kwasu siarkowego. Po ostygnięciu zawartość parownicy rozcieńczoną wodą destylowaną (do około 100 ml) zadaje się ponownie 10 ml kwasu azotowego (c. wł. 1,4), ogrzewa do wrzenia i gotuje w ciągu 5 minut.

Po ostudzeniu odlewa się ciecz z parownicy, a zawartość wymiwa dokładnie z kwasów (zagotowując każdorazowo), sprawdza odczyn oranżem metylowym, suszy w 110° i waży.

Uwaga: Metoda podana w normie PN/C-1601 stosuje mieszanie kwasu siarkowego i azotowego, nie precyzuje czasu pomiaru.

Wg normy GOST 473—41 „Wyroby kwasoodporne ceramiczne. Metody badań” pobiera się dla oznaczenia kwasoodporności frakcję rozdrobnionego materiału ceramicznego, zatrzymującą się na sicie N 800, a przechodzącą przez sito N 1000. Materiał przemity i wysuszony gotuje się w ciągu godziny w 25 ml H₂SO₄ (1,84). Jest to metoda Wszechzwiązkowego Instytutu Materiałów Ogniotrwałych i Kwasoodpornych.

Poliakow podaje charakterystykę kwasoodporności dla cegły kwasoodpornej i dla płytek kwasoodpornych wg GOST 474—41.

Cegła kwasoodporna	I gat.	III gat.	III gat.
Kwasoodporność (nie mniej niż) w %	96	94	92
Nasiąkliwość w wodzie (nie więcej niż) w %	8	10	12

Płytki ceramiczne kwasoodporne
(GOST 961—41)

	Klasa K		Klasa TK *	
	I gat.	III gat.	I gat.	II gat.
Nasiąkliwość w wodzie (nie więcej niż) w %	5	7	8	10
Ilość zmian termicznych (nie mniej niż)	2	2	5	5
Kwasoodporność (grub. płytek do 17 mm)	98	96	—	—
(powyżej 17 mm)	97	95	97	94

*) Klasa K — bardziej kwasoodporna, lecz mniej odporna termicznie; Klasa TK mniej kwasoodporna lecz odporniejsza na wyższą temperaturę i częste jej zmiany.

Kwasoodporność należy badać wg GOST 473—41.

Norma GOST 5050—49 „Cement kwasoodporny kwarcowy fluorokrzemianowy” przewiduje następujące warunki techniczne:

1. Pozostałość po odsianiu na sicie 900 oczek/cm² ≤ 0,5%, na sicie 4900 oczek/cm² ≤ 10%, na sicie 10000 oczek/cm² ≤ 50%.

2. Zawartość krzemionki (SiO₂) ≥ 92%.

3. Kwasoodporność: strata przez gotowanie 1 g zaprawy w 15 ml stęż. H₂SO₄ (1,84) w ciągu godziny ≤ 7%.

4. Początek wiązania nie wcześniej niż po 30 minutach, koniec — nie później jak po 6 godzinach od chwili zarobienia.

5. Płacki z zaprawy o wadze 50 g (śred. 4—7 cm, grub. w środku 0,7—1,0 cm) winny nie wykazywać spękań i zniszczeń powierzchni po przechowaniu 20-dniowym w zimnym 40% H₂SO₄, po gotowaniu w 40% H₂SO₄ w ciągu godziny. Wygląd tych placków porównuje się z wyglądem placków przechowywanych w powietrzu.

6. Wytrzymałość na rozzerwanie po 30 dniach twardnienia ósemek po godzinnym gotowaniu w 40% H₂SO₄ ≥ 20 kg/cm². Można badać po 10 dniach twardnienia, lecz wówczas wytrzymałość ma wynosić co najmniej 80% wytrzymałości 30-dniowego twardnienia.

7. Do zarabiania stosować szkło wodne o module 2,6—3,0 i gęstości 1,345 (37° Bé).

8. Nasiąkliwość w nafcie przeprowadzać na sześcianach o krawędzi 3 cm.

Uwaga: Norma ta dotyczy zapraw z dodatkiem Na₂SiF₆ (zwykle ilość fluorokrzemianu waha się w granicach 4—6%) zawierających co najmniej 92% SiO₂. Niektóre zaprawy mogą nie zawierać Na₂SiF₆, ilość SiO₂ może być niższa od 92%, przesiew sito- wy również może być różny od podanego w normie.

Badania przeprowadza się w stężonym, lub 40% H₂SO₄.

Metodyka pracy

Pomiary kwasoodporności przeprowadzono w oparciu o normy GOST 473—41, PN/C-1601, GOST 5050—49. Wobec braku normy na badanie zapraw kwasoodpornych w środowisku kwasu azotowego, postanowiono przez analogię do pomiarów GOST 473—71 zastosować gotowanie próbki w kwasie azoto-

wym. Do pomiarów brano 1 g próbkę o uziarnieniu wg GOST 473—41 i gotowano w 30% kwasie azotowym przez 5 godzin stosując rozdrobnienie i ilości kwasu identyczne z danymi normy GOST 473. Gotowanie w kwasie azotowym wg tej pró- by (oznaczanej w dalszym ciągu skrótem BK-G) stosowano zarówno do cegieł i płytek kwasoodpornych jak i do kwa- soodpornych zapraw.

W wypadku zapraw oprócz wytrzymałości na rozrywanie „ósemek” gotowanych w kwasie azotowym przeprowadzano dodatkowe pomiary wytrzymałości na ściskanie gotowanych w kwasie azotowym kształtek cylindrycznych o średnicy 25 mm i wysokości 30 mm.

Wyniki pracy

Celem ustalenia stężenia kwasu azotowego i czasu gotowa- nia przeprowadzono kilka pomiarów porównawczych na roz- drobnionym materiale uzyskanym z płytki opoczyńskiej (o typowym kształcie 10 × 10 × 1 cm). Każdy pomiar prze- prowadzono na nowej ilości (1 g) rozdrobnionego materiału.

Wyniki tych badań zestawiono w tablicy 1.

W wyniku powyższych pomiarów stwierdzono co następuje:

1. Gotowanie próbki w kwasie siarkowym stężonym przez godzinę (GOST 473) nie jest wystarczające. Należałoby proces gotowania przedłużyć do 2 godzin.

2. Opierając się na sugestiach literatury obrano stężenie kwasu azotowego = 30% oraz 5-godzinny okres gotowania ze względu na ekonomię czasu.

Tablica 1

Kwas	Stężenie w %	Czas w godz.	Kwasoodpor- ność K*) w % Poszczególne pomiary	Kwasoodpor- ność K w % Wynik średni
H ₂ SO ₄	92 %	1	98,82 98,48	98,65
		2	97,57	97,57
		3	97,88 97,70	97,79
HNO ₃	10 %	5	99,63 99,69	99,66
	30 %	10	99,68 99,24	99,16
	60 %	5	99,66 99,80	99,73

*) K obliczano wg wzoru $K = \frac{G_1}{G_2} \cdot 100\%$, gdzie G₁ — waga próbki po gotowaniu w kwasie, G₂ — waga próbki przed gotowaniem

Tablica 2

Nr próbki	Strata na ciężarze w % wg pomiaru GOST 473		Strata na ciężarze w % wg pomiaru PN/C-1601		Strata na ciężarze w % wg pomiaru BK-G		Nasiąkli- wość w % wg GOST 473	
	Posz- cze- gólne wy- ni- ki	Wy- nik średni	Posz- cze- gólne wy- ni- ki	Wy- nik średni	Posz- cze- gólne wy- ni- ki	Wy- nik średni	Posz- cze- gólne wy- ni- ki	Wy- nik średni
I	2,08 2,87	2,48	0,16 0,17	0,17	0,67 0,24	0,46	5,80 5,70	5,75
II	1,70 2,04	1,87	0,17 0,13	0,15	0,33 0,17	0,25	2,84 2,72	2,78

Badanie kwasoodporności niektórych krajowych wyrobów ceramicznych dostarczonych przez przemysł

A. Pomiar kwasoodporności wyrobów ceramicznych Zakładu R

Dostarczono następujące wyroby:

I. próba porowatości $< 16\%$

III. próba porowatości $< 10\%$

Wyniki badań podano w tablicy 2.

B. Pomiar kwasoodporności wyrobów ceramicznych, nadesłanych przez Zakład K

Otrzymano wyroby ceramiczne, które zostały scharakteryzowane w sposób następujący:

A. Cegła kwasoodporna

B. Kształtka kwasoodporna

C. Płytki ceramiczne kwasoodporna „z gwiazdką”

D. Płytki ceramiczne „z małym ryflem”

E. Płytki ceramiczne „z dużym ryflem”.

Wyniki badań podano w tablicy 3.

Tablica 3

Cecha próbki	Strata na ciężarze w % wg pomiaru GOST 473		Strata na ciężarze w % wg pomiaru PN/C-1601		Strata na ciężarze w % wg pomiaru BK — G		Nasiąkliwość w % wg GOST 473	
	Poszczególnie wyniki	Wynik średni	Poszczególnie wyniki	Wynik średni	Poszczególnie wyniki	Wynik średni	Poszczególnie wyniki	Wynik średni
A	2,19 2,88	2,53	0,14 0,16	0,15	0,39 0,30	0,34	3,77 2,78	3,29
B	1,32 1,29	1,31	0,118 0,114	0,12	0,42 0,25	0,33	4,48 4,20	4,34
C	—	—	—	—	—	0,2	—	—
D	2,4 2,3	2,35	—	—	1,65 2,15	1,90	—	—
E	—	—	—	—	0,75 0,79	0,77	—	—

C. Pomiar kwasoodporności wyrobów ceramicznych, pobranych w różnych krajowych wytwórniach wyrobów ceramicznych

Wyniki badań podano w tablicy 4.

D. Badania kwasoodporności zaprawy zagranicznej C

Powyższa zaprawa kwasoodporna była dostarczona przez Zakład K (I próbka) i dwie próbki z zakładu R, jedna pochodząca z przed 1939 r. (II próbka), druga — powojenna (III próbka).

Wyniki badań podano w tablicy 5.

Tablica 5

Pomiar	Zaprawa zagraniczna C		
	Próbka I	Próbka II	Próbka III
Kwasoodporność wg GOST 5050 w % straty na wadze	6,4 7,09	2,3 4,1	7,0 7,4
Kwasoodporność wg testu BK-G w % straty na wadze	10,22 9,07	10,05 10,5	11,7 12,5
Nasiąkliwość w nafcie	—	14 16	12,1 14,2
Analiza sitowa			
$> 1,00$	—	0,4	0,4
$0,75-1,00$	—	0,3	0,5
$0,50-0,75$	—	0,2	1,0
$0,30-0,50$	—	0,4	0,7
$0,20-0,30$	—	11,2	16,2
$0,15-0,20$	—	12,0	25,3
$0,09-0,15$	—	11,4	8,6
$0,06-0,09$	—	23,0	10,3
$< 0,06$	—	40,7	37,0

Próbka I przesłana do Działu Analitycznego IChO wykazała zawartość $\text{SiO}_2 > 90\%$; około $2,0\%$ Al_2O_3 oraz około $4,0\%$ Na_2SiF_6 .

E. Badania kwasoodporności zapraw krajowych.

Zakład R nadesłał:

a) Zaprawę kwasoodporną KKWł (pod nazwą kit kwasoodporny KKWł) o składzie: 60% SiO_2 , 30% skalenia, 10% Na_2SiF_6 (IV próbka).

Tablica 4

Pochodzenie próbki	Strata na ciężarze w % wg pomiaru GOST 473		Strata na ciężarze w % wg pomiaru PN/C-1601		Strata na ciężarze w % wg pomiaru BK-G		Nasiąkliwość w % wg GOST 473	
	Poszczególne wyniki	Wynik średni	Poszczególne wyniki	Wynik średni	Poszczególne wyniki	Wynik średni	Poszczególne wyniki	Wynik średni
Cegła kwasoodporna z zakładu Z	1,35 0,93	1,14	—	—	0,03 0,04	0,04	2,68 2,86	2,77
Płytki kwasoodporna z zakładu P	2,0 2,0	2,0	0,40 0,42	0,41	0,39 0,72	0,56	—	2,94
Płytki szamotowa KW z zakładu C	1,72 2,56	2,14	—	—	0,40 0,12	0,26	7,80 8,14	7,97
Płytki kwasoodporna z zakładu M	0,35 0,86	0,60	—	—	3,8 3,5	3,65	—	0,27*)
Płytki kwasoodporna z zakładu S	3,64 1,30	2,47	—	—	2,04 3,02	2,53	—	1,77*)
Cegielka kwarcytowa z zakładu C	1,4 4,8	3,1	—	—	5,0 4,5	4,47	—	—

*) Wykonano wg normy PN/B-371.

b) Zaprawę kwasoodporną, która wg otrzymanych informacji nie zawiera fluorokrzemianu sodu (V próbka).

Tablica 6

Pomiar	Zaprawy krajowe kwasoodporne			
	Próbka IV	Próbka V	Próbka VI	Próbka VII
Kwasoodporność wg GOST 5050	10,78	11,92	5,4	3,13
w % straty na wadze	10,08	10,4		3,0
Kwasoodporność wg testu BK-G	19,2	4,3	3,1	4,89
w % straty na wadze	17,68	9,6		3,38
Nasiąkliwość w nafcie w %	12,8	—	—	—
Analiza sitowa				
> 1,00	—	—		
0,75—1,00	—	2,2		
0,50—0,75	—	11,3		
0,30—0,50	0,75	5,5		
0,20—0,30	24,9	36,5		
0,15—0,20	18,15	19,2		
0,09—0,15	14,93	13,7		
0,06—0,09	14,75	3,4		
< 0,06	26,54	4,3		

Tablica 7

Rodzaj zaprawy	Środowisko korodujące	Wymiary kształtki			P w kg Na-cisk zgniatający	Wytrzymałość kształtki na ściskanie w kg/cm ²
		h w cm	d w cm	F w cm ²		
Zaprawa zagraniczna C	Bez działania korodującego	2,86 3,03	2,45 2,52	4,71 4,99	700 600	149 120
	Środowisko testu BK-G	2,95 3,03	2,52 2,53	4,99 5,02	800 725	168 144
Z zakładu Z Próbka VI	Bez działania korodującego	2,98 2,99	2,56 2,51	5,15 4,94	540 560	105 113
	Środowisko testu BK-G	2,93 2,94	2,51 2,45	4,94 4,71	760 910	154 193
Z zakładu R Próbka V	Bez działania korodującego	2,88 2,95	2,53 2,55	5,02 5,11	1215 780	242 153
	Środowisko testu BK-G	2,84 2,91	2,51 2,53	4,94 5,02	675 720	137 143
Z zakładu R Próbka IV	Bez działania korodującego	3,05 2,93	2,53 2,54	5,02 5,07	700 705	139 139
	Środowisko testu BK-G	3,02 2,95	2,55 2,55	5,11 5,11	1245 1205	244 236
Z zakładu R Próbka VII	Środowisko GOST 5050	2,99 3,00	2,56 2,56	5,15 5,15	635 990	123 192
	Bez działania korodującego	2,93 3,03	2,48 2,52	4,83 4,99	675 650	140 130
Z zakładu Z Próbka VII	Środowisko testu BK-G	3,00 3,05	2,50 2,51	4,91 4,95	820 1000	167 202

Pracownia posiadała próbkę zaprawy kwasoodpornej z Zakładu Z, dostarczonej w III kw. 1953 r. (VI próbka) oraz drugą próbkę dostarczoną w IV kw. 1953 r. (VII próbka).

Wyniki otrzymane podano w tablicy 6.

F. Badania wytrzymałościowe na ściskanie kształtek cylindrycznych poddawanych gotowaniu w kwasach

Kształtki po związaniu (10 — 30 dni) poddawano gotowaniu w kwasie siarkowym 40-procentowym przez godzinę (GOST 5050) i w kwasie azotowym 30-procentowym przez 5 godzin (test BK-G).

Obrano kształtki o kształcie cylindrycznym i wymiarach: $\Phi = 2,5$ cm, $h = 3$ cm, by móc przeprowadzać pomiary na dostępnej do badań prasie na ściskanie.

Wyniki podano w tablicy 7.

W powyższych badaniach stwierdzono korzystny wpływ kwasu azotowego na wzrost wytrzymałości kształtek na ściskanie.

G. Badania wytrzymałościowe na rozrywanie „ósemek” poddawanych gotowaniu w kwasach

Ósemki po związaniu poddawano gotowaniu w kwasach (patrz pkt. F). Rwanie ósemek przeprowadzono na aparacie Michaelisa, a wyniki umieszczono w tablicy 8.

Tablica 8

Rodzaj zaprawy	Środowisko korodujące	Wytrzymałość na rozrywanie w kg/cm ²
Zaprawa zagran. C Próbka I	Bez działania korodującego	29,5 30,5
	Środowisko testu BK-G	30,0 33,0
Z zakładu Z Próbka VI	Bez działania korodującego	19,0 19,0
	Środowisko testu BK-G	36,5 33,0
Z zakładu R Próbka V	Bez działania korodującego	37,6 29,0
	Środowisko testu BK-G	25,0 42,0 47,5
Z zakładu R Próbka IV	Bez działania korodującego	32,0 22,0
	Środowisko testu BK-G	54,0 44,5
Z zakładu Z Próbka VII	Środowisko GOST 5050	38,5 35,5
	Bez działania korodującego	27,5 24,0 30,0 26,3
Z zakładu Z Próbka VII	Środowisko testu BK-G	33,0 28,5

Powyższe dane prowadzą również do stwierdzenia korzystnego oddziaływania kwasu azotowego na wzrost wytrzymałości ósemek na rozrywanie.

Wyniki naszych badań nad zaprawami doprowadziły do wniosku, że badanie zapraw tylko w oparciu o straty na ciężarze próbki nie jest wystarczające, a nawet może prowadzić do mylnej oceny (patrz tablica 6); wszechstronniejszą ocenę można uzyskać dopiero dzięki badaniom wytrzymałości. W naszym wypadku wytrzymałość kształtek zarówno na ściskanie jak i na rozrywanie wzrosła po 5-godzinym gotowaniu w 30% kwasie azotowym, przy czym otrzymane wartości

dorównywały zaprawie zagranicznej C, względnie nawet ją przewyższały.

Wnioski

1. Badania kwasoodporności ceramiki i zapraw kwasoodpornych przeznaczonych do budowy aparatury pracującej w środowisku kwasu azotowego wykazały, że oparcie się w tych badaniach tylko na pomiary w środowisku kwasu siarkowego (GOST 473) lub w mieszaninie kwasu siarkowego i azotowego (PN/C-1601) nie jest wystarczające. Stwierdzono bowiem (tabl. 4), że w pewnych wypadkach tworzywa powyższe wykazują w kwasie siarkowym odporność dobrą, natomiast w kwasie azotowym obniżoną. W przypadku badania zapraw wytrzymałość na ściskanie (tabl. 7) była wyższa dla próbek gotowanych w kwasie azotowym, niż dla gotowanych w kwasie siarkowym. Należy więc obok badań w kwasie siarkowym przeprowadzać równoległe badania porównawcze w kwasie azotowym.

2. Ponieważ badania były przeprowadzane w małej ilości równoległych próbek, a receptura sporządzania zapraw nie była w tych badaniach oparta na jednolitych parametrach (np. nie kontrolowano stałego stosunku fluorokrzemianu do ilości Na_2O w szkle wodnym), należy referowane wyniki traktować jako wstępny materiał badawczy.

3. Badania kwasoodporności tworzyw ceramicznych winny być pogłębione w odniesieniu do ceramiki sztucznej przez dodatkowe badania wytrzymałości oraz badania struktury.

4. Wyciąganie wniosków jedynie na podstawie prób laboratoryjnych jest niewystarczające. Tworzywo winno być zbadać w większej skali przy stosowaniu wymurówki i działaniu kwasu azotowego w ciągu kilku miesięcy.

Otrzymano 18.VI.54

Краткое изложение

В применяемой до настоящего времени методике исследования кислотоустойчивости керамических материалов не принимаются во внимание специально исследования

устойчивости по отношению к азотной кислоте, в которой этим керамическим материалам приходится часто работать в промышленных условиях. На основании исследований ряда керамических местных и зарубежных материалов установлено, что для обнаружения степени устойчивости по отношению к азотной кислоте необходимо наравне с конвенциональными методами определения кислотоустойчивости в серной кислоте проводить параллельно сравнительные исследования в азотной кислоте. Установлены условия ведения этих исследований.

Summary

The applied so far methods of investigating resistance of ceramic materials to acids did not take into account the resistance to nitric acid, in which the materials are frequently used in industry. On the basis of a series of experiments with indigenous and foreign ceramic materials by using different methods of investigation, it has been found that, besides the conventional method of investigating these materials in sulphuric acid, parallel investigation carried out in nitric acid is necessary to establish the resistance to this acid. The conditions of investigation have been given.

Literatura

1. S. I. Kargin, S. P. Pietunow, I. S. Mitropolskij, *Proizvodstvo azotnoj kisloty*, Moskwa 1949
2. P. N. Grigoriew, I. M. Doronienkow, *Chimicheski stojkije poly*, Moskwa 1951
3. K. A. Poliakov, *Niemetaliczieskije chimicheski stojkije matieriały*, Moskwa 1952
4. K. Mickasch, *Taschenbuch der Kette und Klebstoffe*, Stuttgart 1952
5. Z. Kozielska, *Sprawozdanie Inst. Metalurgii im. St. Staszycy*, nr 390, 1952

Dział analityczny

Oznaczanie jonów fosforanowych za pomocą mianowanego roztworu siarczanu magnezowego

E. Bakács

546.185.04:545.2

Instytut Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Rolniczego w Budapeszcie *)

Opracowano metodę bezpośredniego miareczkowego oznaczania jonów fosforanowych za pomocą roztworu siarczanu magnezowego, a jonów magnezowych za pomocą roztworu KH_2PO_4 . Jako wskaźnik stosuje się czerń kwasu chromowego ET, która przy miareczkowaniu jonów fosforanowych zmienia barwę z ciemnoniebieskiej na czerwono-fioletową, przy miareczkowaniu jonów Mg — z czerwono-fioletowej na ciemnoniebieską. Wymaganą dla wyraźnej zmiany barwy wskaźnika wartość pH = 10 osiąga się przez stosowanie roztworu buforowego ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$). Chlorek amonowy wprowadzany z mieszaniną buforową przyspiesza powstawanie osadu $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

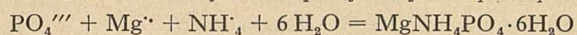
Oznaczanie jonów fosforanowych jako $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ przeprowadzano dotychczas głównie wagowo. Huditz i współpracownicy¹⁾ opracowali metodę miareczkowego oznaczania jonów fosforanowych. Strącali oni w normalnie stosowany sposób osad $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, który po odsączeniu i przemyciu rozpuszczali i oznaczali zawartość magnezu przez miareczkowanie wersenianem dwusodowym **).

Metoda ta nadaje się specjalnie do przeprowadzania analiz w obecności wapnia i innych metali, które przeszkadzają oznaczeniu, a które wersenian maskuje. Unika się w ten sposób dwukrotnego strącania jonów fosforanowych. Metoda ta ma również zastosowanie, gdy chodzi o bardzo małe trudne do wagowego oznaczenia ilości preparatów; miareczkowanie za pomocą wersenianu nie przedstawia w tym wypadku trudności. Jednak i ten sposób oznaczania nie eliminuje konieczności pracochłonnego i uciążliwego sączenia i przemycania osadów.

Doświadczenia autorki wykazały, że można oznaczać jony fosforanowe przez bezpośrednie miareczkowanie w roztworze wodno-alkoholowym roztworem siarczanu magnezowego, stosując jako wskaźnik czerń kwasu chromowego ET.

Wskaźniki takie wprowadził do chemii analitycznej Schwarzenbach²⁾ stosując je podczas miareczkowania wersenianem dwusodowym. Reagują one zmianą barwy na obecność lub znikanie jonów metali w roztworze.

Do roztworu zawierającego jony fosforanowe dodawano roztworu buforowego dla doprowadzenia pH roztworu do 10, wartości, przy której zmiana barwy czerni kwasu chromowego ET przebiega najwyraźniej. Następnie dodawano do roztworu alkohol i taką ilość wskaźnika, aby otrzymać ciemnoniebieskie zabarwienie; dalej silnie wstrząsając wkraplano mianowany roztwór siarczanu magnezowego. Po związaniu jonów fosforanowych, pod wpływem pierwszych kropeł nadmiaru siarczanu magnezowego, barwa niebieska przechodzi w czerwono-fioletową. Punkt przejścia jest wyraźny.



W roztworze wodno-alkoholowym reakcja przebiega całkowicie w krótkim czasie jak to ma normalnie miejsce przy

*) Artykuł węgierski przysłany w drodze bezpośredniej wymiany między redakcjami.

**) Wersenian dwusodowy znany jest również pod nazwami: Trylon B lub Komplekson III; jest to dwusodowa sól kwasu etylenodwuaminocterooctowego.

Tablica 1. Oznaczanie jonów fosforanowych

Substancja analizowana	Oznaczono wagowo w g	Ilość roztworu $MgSO_4$ użytego do miareczkowania w ml	Wynik miareczkowania w g	Błąd oznaczenia w %
KH_2PO_4	0,0669	0,1 m $MgSO_4$ 4,92 4,90 średnio 4,93 4,95 5,80	0,0670	+ 0,15
KH_2PO_4	0,0797	5,83 „ 5,81 5,80 5,85	0,0791	- 0,75
$(NH_4)_2HPO_4$	0,0777	5,85 „ 5,87 5,90 0,05 m $MgSO_4$ 5,80	0,0775	- 0,26
KH_2PO_4	0,03986	5,85 „ 5,83 5,85 5,88	0,03968	- 0,45
$(NH_4)_2HPO_4$	0,03869	5,88 „ 5,88	0,03883	+ 0,36

oznaczeniach objętościowych. Optymalne stężenie alkoholu wynosi 35—50%.

Jako roztwór buforowy stosowano mieszaninę NH_4OH + NH_4Cl . Chlorek amonowy wprowadzany w mieszaninie buforowej przyspiesza strącanie osadu fosforanu magnezowo-amonowego.

Wskaźnik można stosować również w postaci stałej rozcieńczony solami obojętnymi. Korzystniej jednak jest rozpuszczać czerń kwasu chromowego ET w alkoholu i roztwór ten wkraplać dopóki nie wystąpi ciemnoniebieskie zabarwienie. Podczas miareczkowania tworzy się bowiem biały osad tłumiący barwę roztworu.

Miareczkowano równolegle próbki po 3 ml 0,2 m KH_2PO_4 i $(NH_4)_2HPO_4$ oraz 5 ml 0,1 m KH_2PO_4 za pomocą 0,1 m roztworu $MgSO_4$. W dalszym ciągu przeprowadzono równolegle miareczkowania próbek po 3 ml 0,1 m roztworu KH_2PO_4 i $(NH_4)_2HPO_4$ za pomocą 0,05 m roztworu $MgSO_4$. Miano roztworu sprawdzono wagowo.

Wyniki podane w tablicy 1 świadczą o tym, że można oznaczać bezpośrednio jony PO_4^{3-} przez miareczkowanie roztworem $MgSO_4$ w obecności czerni kwasu chromowego ET.

Analogicznie za pomocą tej samej metody można oznaczać jony magnezowe przez miareczkowanie mianowanym roztworem zawierającym jony fosforanowe. Normalnie stosowana metoda miareczkowego oznaczania jonów Mg wymaga dłuższego czasu i wielkiej dokładności. Wersenian dwusodowy, który zastosowano ostatnio do tego miareczkowania, jest kosztowny. Interesująca więc jest możliwość wprowadzenia metody oznaczania jonów magnezowych przez miareczkowanie roztworem KH_2PO_4 .

Siarczan magnezowy miareczkowano 0,1 m roztworem KH_2PO_4 w roztworze wodno-alkoholowym w obecności czerni kwasu chromowego ET jako wskaźnika. W tym wypadku barwa wskaźnika przechodzi z czerwono-fioletowej w niebieską.

Część doświadczalna

Odczynniki

1. Do oznaczania jonów fosforanowych:

0,1 m roztwór $MgSO_4$: 24,6498 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ rozpuszczone w 1 l wody. Roztwór buforowy: 50 g NH_4Cl + 400 ml 25% NH_4OH dopełnione wodą do 1 l. Wskaźnik: 0,05 g czerni kwasu chromowego ET rozpuszczone w 20 ml etanolu.

96-procentowy etanol.

2. Do oznaczania jonów magnezowych:

0,1 m roztwór KH_2PO_4 : 13,6084 g KH_2PO_4 rozpuszczone w 1 l wody. Roztwór buforowy, wskaźnik i alkohol jak wyżej.

Tablica 2. Oznaczanie jonów magnezowych

Substancja analizowana	Oznaczono wagowo w g	Ilość użytego do miareczkowania 0,1 m roztworu $MgSO_4$ w ml	Wynik miareczkowania w g	Błąd oznaczenia w %
$MgSO_4$	0,05913	4,95 4,90 średnio 4,92 4,90	0,05923	+ 0,17

Wykonanie oznaczeń

1. Substancję zawierającą 0,1 ÷ 0,05 g jonów fosforanowych rozpuścić w 3 — 5 ml wody. Dodać 1 — 2 ml roztworu buforowego i 3 ml alkoholu oraz około 10 kropeł wskaźnika (taką ilość aby roztwór przybrał ciemnoniebieską barwę). Miareczkować 0,1 m roztworem $MgSO_4$ silnie wstrząsając (nie za szybko, aby zapewnić wystarczający czas na krystalizację) aż do momentu przejścia barwy w czerwono-fioletową. Chociaż podczas miareczkowania zabarwienie roztworu błędnie pod wpływem powstającego osadu, punkt przejścia jest wyraźnie widoczny.

2. Odważyć substancję zawierającą magnez w ilości około 0,01 g i rozpuścić w 3 — 5 ml wody. Dodać 3 ml alkoholu, 2 ml roztworu buforowego, około 10 kropeł wskaźnika i miareczkować 0,1 m roztworem KH_2PO_4 do pojawienia się ciemnoniebieskiego zabarwienia.

Zgodnie z wynikami szeregu doświadczeń przeprowadzonych w węgierskim Instytucie można za pomocą opisanych metod oznaczać bezpośrednio i pośrednio jony: AsO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $(COO)_2^{2-}$. Jako roztwory do miareczkowania nadają się roztwory: $MgSO_4$, $BaCl_2$ i $CaCl_2$. W charakterze wskaźnika można stosować czerń kwasu chromowego ET oddzielnie lub w mieszaninie z wersenianem dwusodowo-magnezowym. Za pomocą roztworów mianowanych zawierających jony fosforanowe można oznaczać jony metali ziem alkalicznych i cynkowe obok siebie. Wyniki tych doświadczeń będą ogłoszone w przyszłości.

Otrzymano 14.I.55

Краткое изложение

Разработан метод прямого объёмного определения фосфатных ионов при помощи раствора магниевого сульфата и метод определения магниевых ионов при помощи раствора KH_2PO_4 . В качестве индикатора применялся эриохромчёрный ET, изменяя во время титрования темносинюю окраску на красновато-фиолетовую, а при титровании ионов Mg — его красновато-фиолетовую окраску на темносинюю. Необходимое для изменения цвета индикатора значение pH = 10 достигается применением буферного раствора (NH_4Cl + NH_4OH). Хлористый аммоний вводимый с буферной смесью ускоряет появление осадка $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$.

Summary

A method of direct volumetric determination of phosphate ions by solution of magnesium sulphate, and magnesium ions by solution of KH_2PO_4 has been worked out. As indicator Eriochrom-black T has been applied. During titration of phosphate ions the colour of indicator changes from dark-blue to reddish-violet, during titration of magnesium ions — from reddish-violet to dark-blue. The value of pH = 10, necessary to obtain distinct change of the colour of indicator, has been obtained by applying buffer solution (NH_4OH + NH_4Cl). Ammonium chloride introduced with buffer mixture accelerates the formation of $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ precipitate.

Literatura

1. F. Huditz, H. Flaschkä, I. Petzold, Z. anal. Chem., **135**, 334 (1952)
2. G. Schwarzenbach, W. Biedermann, Helv. Chim. Acta, **31**, 678 (1948)

Metoda biologicznego badania na toksyczność preparatów owadobójczych o działaniu wewnętrznym na patyczaku (*Dixippus morosus*)

S. Byrdy

543.9:632.951:615.9 Instytut Barwników i Półproduktów, Stacja Doświadczalna Ochrony Roślin w Pszczynie

Podano krótki opis sporządzania arsenianu wapniowego i ołowiowego oraz metody badania biologicznego na patyczaku (*Dixippus morosus*). Badanie polega na opylaniu lub opryskiwaniu liści trzykrotki (*Tradescantia albiflora*) preparatami badanymi. Umieszcza się pojedyncze owady na każdym opylonym liście i obserwuje początek żeru i datę śmierci. Podano wyliczenie procentu śmiertelności i przeciętnej długości życia owada.

Jako środki owadobójcze o działaniu wewnętrznym (żołądkowym) znaczenie posiadają arseniany: barowy, glinowy, ołowiowy, wapniowy, miedziowy i sodowy. Najważniejszą rolę odgrywają arseniany wapniowy i ołowiowy, ponieważ nie powodują uszkodzenia liści. Są to arseniany nierozpuszczalne w wodzie. Zanieczyszczenia rozpuszczalne kwaśne zostają wymyte lub usunięte z tlenkiem wapnia¹⁾. Robinson²⁾ opisał metody otrzymywania arsenianu wapniowego i ołowiowego, gdzie specjalnie podkreślił konieczność kontroli kwasowości, stężenia i temperatury w czasie przygotowania.

Arseniany nierozpuszczalne w wodzie otrzymujemy przez wytrącenie ich ze związków rozpuszczalnych ołowiu lub wapnia. Tak np. arsenian ołowiawy $Pb_3(AsO_4)_2$ wytrąca się przy mieszaniu roztworu wodnego octanu ołowiawego z roztworem wodnym arsenianu sodowego. Kwaśny arsenian ołowiawy $PbHAsO_4$ powstaje w podobny sposób z roztworu wodnego azotanu ołowiawego. Arsenian ołowiawy otrzymać można również z zasadowego octanu ołowiawego i kwasu arsenowego. Podobnie arsenian wapniowy $Ca_3(AsO_4)_2$ otrzymuje się z roztworów wodnych arsenianów zasadowych (np. arsenianu sodowego) i roztworów wodnych soli wapniowych. Arsenian wapniowy powstaje również, gdy wapno palone gasimy w roztworze wodnym arsenianu sodowego.

Zależnie od sposobu wytrącania (stężenie roztworu, szybsze lub wolniejsze mieszanie itp.) otrzymuje się więcej lub mniej drobnoziarniste osady. Osady muszą być wmywane, należy oddzielać powstające w czasie reakcji szkodliwe dla roślin związki, jak octan, azotan lub wodorotlenek sodowy. Czasem dodaje się wg Bechera²⁾ środków koloidalnych (żelatyna, skrobia itp.), aby otrzymać arseniany drobnoziarniste (koloidalne). Od subtelności osadu zależy lotność cząsteczek przy opryskiwaniu oraz przyczepność przy opylaniu. W produkcji fabrycznej osad jest wmywany w specjalnych urządzeniach, filtrowany i suszony. W razie potrzeby musi być mielony i wymieszany z innymi środkami, np. preparatami grzybobójczymi. Jako rozcieńczacz używa się kredy, siarczanu wapnia, kaolinu, talku itp.

Preparaty fitofarmaceutyczne, a więc tak owado- jak i grzybobójcze, dla całkowitej oceny skuteczności przejść jeszcze muszą poza badaniami własności fizykochemicznych (jak zawartość składnika toksycznego, przemial, wilgotność, pH, zdolność tworzenia emulsji, trwałość emulsji i zawiesiny) badania biologiczne. Często bowiem zdarza się, że preparat odpowiada wszystkim własnościom fizykochemicznym, a w praktyce okazuje się nieskuteczny. Tak np. azotox, mimo że będzie posiadał właściwą zawartość składnika czynnego i odpowiednią przemial, może jednak nie być toksyczny. Brak toksyczności może np. być spowodowany przez nieodpowiednie osadzenie koncentratu na nośniku, skutkiem którego preparat zostaje wgnieciony w cząsteczki nośnika tak, że owad nie zetknie się z nim wcale.

Z tego powodu wszystkie preparaty tak owado- jak i grzybobójcze wyrabiane przez przemysł chemiczny podlegają badaniom biologicznym w Instytucie Barwników i Półproduktów, Stacja Doświadczalna Środków Ochrony Roślin w Pszczynie.

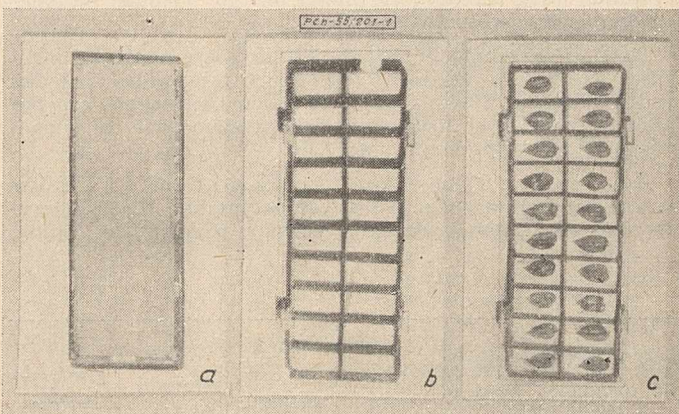
Zajmiemy się tu metodą badania na toksyczność preparatów o działaniu wewnętrznym na patyczaku (*Dixippus morosus*).

H o d o w l a p a t y c z a k ó w. Patyczaki hoduje się w klatkach z siatki drucianej o ramach drewnianych. Jako pokarm służą liście trzykrotki (*Tradescantia albiflora*), w zimie liście bluszczu (*Hedera helix*).

Najwygodniej jest stosować trzykrotkę, owady zjadają chętnie jej liście nawet, gdy są opylone preparatami. Przy użyciu liści mniej odpowiednich może się zdarzyć, że owady przestaną

żerować. Patyczaki hodujemy w temperaturze pokojowej. Najodpowiedniejsza jest temperatura 22° przy wysokiej wilgotności względnej powietrza (80 — 90%). O ile wilgotność spada poniżej 80%, zwilżamy pokarm lub opryskujemy klatki. Można też ściany klatek wybić płótnem, które stale zwilżamy. Jajeczka padające wraz z odchodami na wyłożone bibułą filtracyjną dno klatki oddzielamy od odchodów i układamy na płytkach Petri. Następnie przenosimy je do klatek, gdzie przebiega pierwsze stadium rozwoju owada. Zamiast klatek można stosować słoje Wecka nakryte siatką drucianą i zaopatrzone w małe naczynko z wodą i trzykrotką. W parę dni po wylęgnięciu przekłada się owady do klatek. Rozwój w temperaturze pokojowej trwa około 120 dni. Okres życia owada — około 170 dni.

Wielkość poszczególnych stadiów wg Trappmanna³⁾ jest następująca: I — 9—12 mm, II — 20 mm, III — 30 mm, IV — 40 mm, V — 50 mm, VI — 60 mm, imago żeńskie 70—72. Sa-



Rys. 1

mce zdarzają się bardzo rzadko, tak że mamy tu do czynienia z typowym dzieworódtwem. Patyczaki mają skłonności do kanibalizmu, dlatego trzeba uważać, aby klatki nie były przepełnione. Do doświadczeń używamy owadów II stadium.

Przebieg doświadczenia da się streścić w następujących punktach: 1. Do każdej kombinacji używamy 20 sztuk owadów. Owady są rozmieszczone pojedynczo w poszczególnych przegródkach klatki. W każdej przegródce znajduje się jeden zatruty liść trzykrotki.

2. Codziennie przeprowadza się obserwację doświadczeń i notuje:

- a) datę żeru, powierzchnię żeru w liściach zatrutych,
- b) datę ponownego żeru na liściach niezatrutych i powierzchnię żeru,
- c) datę śmierci.

3. Po skończeniu doświadczenia oblicza się procent śmiertelności oraz średni okres życia wszystkich zatrutych owadów dla każdej kombinacji.

K l a t k i d o ś w i a d c z a l n e. Owady w czasie doświadczenia są umieszczane w płytkich klatkach blaszanych podzielonych, na 20 przegródek. Wymiary klatki są następujące: długość 35 cm, szerokość 15 cm, wysokość 3,5 cm. Klatka podzielona jest na 20 jednakowych przegródek za pomocą jednej przegrody podłużnej i 9 poprzecznych. Klatka składa się z dwóch części: z ramy górnej szerszej stanowiącej ściany boczne i z wąskiej przegrody dolnej tworzącej dno, które może być z blachy lub z drzewa. U góry ramka jest lekko

zagięta i zaopatrzona w uszczelkę filcową lub też posiada specjalne uchwyty do umocowania pokryw szklanej. Klatki są oznaczone na ścianach dłuższych kolejnymi numerami przegródek od 1 do 20, na krótszych zaś dużymi literami alfabetu oznaczającymi kolejność klatek. Ramka dolna jest takiej wielkości, że ściany górnej dokładnie do niej wchodzi. Ramki dolne wypełnione są siatką drucianą, gdzie kładzie się warstwę ligniny oraz pasek bibuły filtracyjnej, który skrapia się wodą w celu utrzymania równomiernej dużej wilgotności w czasie trwania doświadczenia.

Przebieg doświadczenia. Jako pokarm służą pojedyncze świeże nieuszkodzone liście trzykrotki, które opyla się (w wypadku preparatów pylistych) pod ciśnieniem 1 at pod dzwonem Lang-Welte dawką 100 mg 12-procentowego preparatu na 1 dzwon, co odpowiada 25 kg preparatu na ha. Po opyleniu liście pozostają pod dzwonem przez 3 minuty w celu osadzenia się pyłu. W wypadku preparatów opryskowych liście trzykrotki opryskuje się na wadze Trappmanna dawką 5 mg 0,4-procentowego roztworu na 1 cm², co odpowiada około 500 l roztworu na ha.

W każdym doświadczeniu stosuje się kombinację wzorcową z preparatem wypróbowanym dającym dobre wyniki tak w próbach laboratoryjnych jak i polowych oraz kombinację kontrolną niezatrutą. Do preparatów arsenowych pylistych jako wzorca używa się 25-procentowego arsenianu wapniowego produkcji niemieckiej. Do opryskowych — 40-procentowego arsenianu produkcji holenderskiej.

Doświadczenie z owadami izolowanymi ma tę zaletę w porównaniu z doświadczeniem masowym, że nie rozpoczyna się w chwili nastawienia doświadczenia lecz w dniu faktycznego rozpoczęcia żerowania. Zdarza się zresztą bardzo często, że pojedyncze owady po kilku nawet dniach nie chcą rozpocząć żerowania, gdyż znajdują się przed lub po wylince; możemy je wówczas z łatwością wymienić.

Liście po wyschnięciu wkłada się do poszczególnych przegródek klatki. Do każdej przegródki zostaje włożony jeden owad II stadium. Bibułę moczy się wodą i następnie zamyka klatkę szybą. Klatki umieszcza się w termostacie w temperaturze 22°. Doświadczenie trwa 7 dni.

Obserwacja i obliczanie wyników doświadczenia. Ponieważ patyczaki z reguły zaczynają żer po nastaniu zmroku, możemy przyjąć, że owady,

wierzchnię żeru, czwarta — datę i powierzchnię żeru późniejszego na liściach niezatrutych, piąta — datę śmierci, szósta — długość okresu życia w godzinach. Przykład podano w załączonej tablicy.

Jako początek żeru wpisujemy datę dnia poprzedniego, przyjmując, że żer rozpoczął się w godzinach wieczornych. Powierzchnię żeru rysujemy podając w przybliżeniu jej kształt i wielkość. Przy użyciu dobrych preparatów późniejszy żer nie następuje. Ponowny normalny żer na liściach niezatrutych wskazuje na to, że preparat nie jest aktywny. Długość okresu życia podajemy w godzinach, których ilość otrzymujemy z różnicy między rubryką 2 a 5. Z chwilą gdy zauważymy, że nastąpił żer liści zatrutych, wyjmujemy je z klatki, a na ich miejsce kładziemy liście niezatrute.

Pod koniec doświadczenia sporządzamy zestawienie z każdej kombinacji wypisując ilość osobników, których śmierć nastąpiła po upływie godzin: 12, 36, 60, 84 itd. Wyliczamy procent śmiertelności oraz średni okres życia wszystkich osobników danej kombinacji. Podajemy również temperaturę, w jakiej przebiegało doświadczenie, gdyż różnica kilku stopni wpływa w znacznym stopniu na wyniki.

W wypadku pewnej niewielkiej śmiertelności w kontroli nie przekraczającej 15% stosujemy do obliczeń poprawkę Abota wg wzoru:

$$\frac{100 (K - P)}{K},$$

gdzie K — procent osobników żywych w kontroli, P — procent osobników żywych w badanym preparacie. W ten sposób eliminujemy naturalną śmiertelność, która — jak już zaznaczyliśmy — nie może być wyższa niż 15%. W przeciwnym razie doświadczenie trzeba powtórzyć.

Przy powtarzaniu doświadczeń szczególnie z arsenianami średnia dawka letalna (LD_{50}) ulega często zmianom zależnie od temperatury i innych warunków zewnętrznych, dlatego prócz tej wartości oblicza się jeszcze tzw. indeks toksyczności. Indeks toksyczności jest pomiarem średniej dawki letalnej (LD_{50}) w porównaniu do wzorca, którego toksyczność wynosi zawsze 100. Oblicza się go wg wzoru:

$$\frac{LD_{50 \text{ wzorca}}}{LD_{50 \text{ bad. prep.}}} \cdot 100$$

Preparaty o indeksie wyższym od 100 są skuteczniejsze niż wzorzec i odwrotnie preparaty posiadające indeks mniejszy od 100 są mniej skuteczne od wzorca.

Otrzymano 23.IX.55

Tablica

Znak klatki nr owada	Początek żeru	Powierz- chnia żeru	Późn. żer na liść niezatr.	Data śmierci	Ilość godz. do śmierci
1	2	3	4	5	6
C 1	12. VI.			14. VI.	36
2	14. VI.			15. VI.	12
3	12. VI.		13. VI	15. VI.	60
20	13. VI.			15. VI.	36

Zestawienie:

Śmierć nastąpiła po upływie godzin:

12 36 60 84

1 5 15 1

Śmiertelność 100 %

Średni wiek 52,8 godzin

Temperatura w czasie doświadczenia 22°

u których zauważyliśmy żer, zaczęły go jeszcze przed północą dnia poprzedniego. Pierwszy przegląd ma miejsce dnia następnego w godzinach przedpołudniowych, a więc 12 godzin po rozpoczęciu żeru. W dniach następnych należy przeprowadzać obserwacje co 24 godziny.

Protokół z przeprowadzonych doświadczeń winien być ujęty krótko i przejrzysto. Zapisujemy datę rozpoczęcia żeru, powierzchnię żeru, datę śmierci oraz długość okresu życia owada. Pierwsza rubryka protokołu zawiera znak ramki i kolejny nr owada, druga — datę rozpoczęcia żeru, trzecia — po-

Краткое изложение

Вкратце описано приготовление мышьяковокислого кальция и мышьяковокислого свинца и также биологического исследования на *Dixippus morosus*. Отдельные инсекты помещаются на листьях *Tradescantia albiflora* опыленных и вспысканных исследуемыми препаратами. Наблюдается начало корма, дата смерти и исчисляется процент смертности и средняя длина жизни инсекта.

Summary

A short description of preparing calcium arsenate and lead arsenate, and of their biological investigation with *Dixippus morosus* has been given. Investigation consists in spraying the leaves of *Tradescantia albiflora* with investigated products. Individual insects have been put on every sprayed leave and the beginning of feed and the moment of death have been observed. Computation of the rate of mortality and of the average length of life of insects has been given.

Literatura

1. B. Rosicky, J. Weiser, *Moderni Insekticidy*, Praha 1951.
2. C. Becher, *Schädlingsbekämpfungsmittel*, Erfurt 1953
3. K. Görnitz, *Methoden zur Prüfung von Pflanzenschutzmitteln*, Berlin 1933
4. H. Shepard, *The Chemistry and Action of Insecticides*, New York 1951

Ilościowe oznaczanie izomeru gamma sześciochlorocykloheksanu metodą biologiczną

S. Byrdy, K. Górecki i A. Kołodziejczyk

Instytut Barwników i Półproduktów, Stacja Doświadczalna Ochrony Roślin w Pszczynie

547.592:1.04:543.9

Opisano biologiczną metodę ilościowego oznaczania izomeru gamma HCH opartą na zaobserwowanym działaniu danego stężenia izomeru gamma HCH w określonym czasie na wołka zbożowego (*Calandra granaria*). Stopień działania kilku oznaczonych stężeń izomeru gamma HCH określono i przedstawiono graficznie. Równocześnie określono stopień działania badanej próbki i na krzywej oznaczono zawartość izomeru gamma. Roztwory porównawcze sporządzano z czystego 100-procentowego izomeru gamma HCH. Każdy roztwór nastawiano na 20 jednostek izomeru gamma w 0,1 ml. Stopień owadobójczego działania oznaczano wyłącznie za pomocą gamma HCH w fазie gazowej. Próbkę rozpuszczano w acetonie i 0,1 ml roztworu rozprawdzano za pomocą pipety na górnej płytce szalki Petri.

Do chwili obecnej opracowano kilka metod chemicznych ilościowego oznaczania izomeru γ -HCH. Jedną z pierwszych była metoda chromatograficzna opracowana przez Fuksa w r. 1948⁷⁾. Obecnie do tych celów używa się metody polarograficznej dającej najpewniejsze wyniki. Ponieważ jednak preparat służyć ma dla celów biologicznych, tj. zwalczania owadów, metoda biologiczna oddaje tu bardzo cenne usługi. Tym bardziej, że jest ona stosunkowo prosta i nie wymaga specjalnej aparatury⁴⁾.

HCH zawarty jest czterochlorocykloheksan mający ten sam potencjał półfali co izomer γ -HCH. Z tego też powodu oznaczenia biologiczne dają przeważnie wyniki nieco niższe od oznaczeń dokonanych metodą polarograficzną⁴⁾. Szczególnie wobec różnych metod sporządzania technicznego HCH, gdy przy oznaczaniu polarograficznym mogą zostać ujęte izomery, które nie posiadają żadnego działania owadobójczego.

Zdarzyć się również może, że oznaczenia biologiczne będą nieco wyższe od polarograficznych, a to wówczas, gdy mamy

do czynienia z domieszkami o działaniu synergistycznym⁴⁾ (aktywującym). Na ogół jednak jedynie metoda biologiczna, gdzie badany produkt porównujemy biologicznie z czystym γ -HCH, czyli tzw. lindanem, pozwala na prawdziwą ocenę wartości produkcji koncentratów oraz preparatów handlowych.

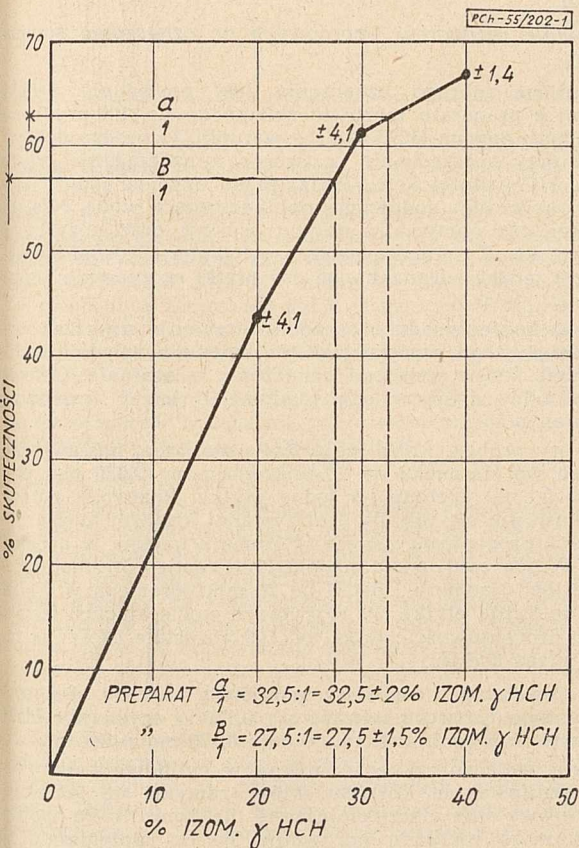
Dla porównania w tabelicy 1 podano wyniki oznaczeń metodą biologiczną i polarograficzną ilościowej zawartości izomeru γ -HCH w koncentracie technicznym HCH oraz w produkcie handlowym.

Na wykresach (rys. 1 i 2) przedstawiono sposób ilościowego oznaczania zawartości izomeru γ -HCH na krzywej gamma. Wykres na rys. 1 określa zawartości izomeru γ -HCH w 2 próbkach koncentratu gamatoku preparatu krajowego. Oznaczenia biologiczne zgadzają się z oznaczeniami wykonanymi metodą polarograficzną po uwzględnieniu błędów doświadczalnych. Wykres

na rys. 2 podaje określanie zawartości izomeru γ -HCH w preparacie zagranicznym 1% lindanie. Wykres na rys. 3 — sprawdzenie obu doświadczeń za pomocą metody probitowej (probity — jednostki prawdopodobieństwa).

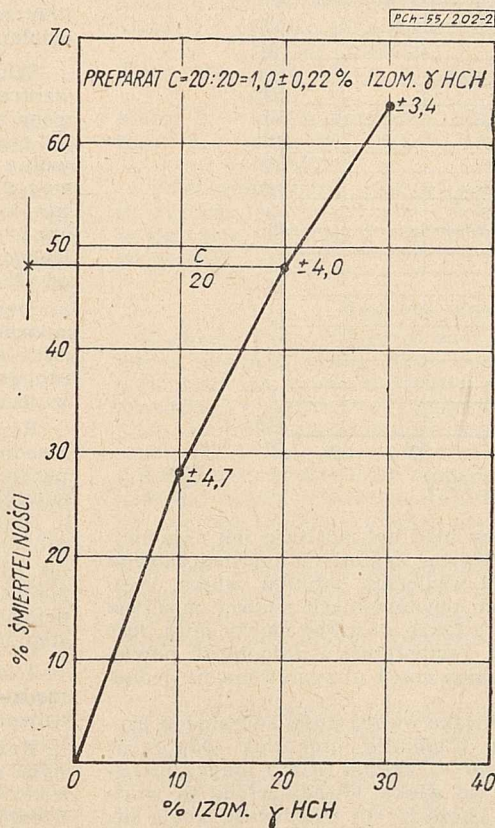
Jak widać krzywe gamma dały linię prostą, która mieści się w zakresie od 4,7 do 5,5 wartości probitowej, a więc znajduje się w granicach największego stopnia prawdopodobieństwa⁵⁾.

Opis metody. Metody biologiczne ilościowego oznaczania izomeru γ -HCH opierają się na tej zasadzie, że pewne stałe stężenie izomeru przy zachowaniu stałych kontrolowanych warunków zewnętrznych powoduje zawsze pewien procent śmiertelności osobników w danej reprezentatywnej grupie owadów przedstawiającej określoną populację pewnego gatunku. Wyniki mogą być funkcją stopnia działania pewnego stężenia izomeru γ -HCH w pewnym określonym czasie lub też



Rys. 1. Preparat A:B koncentrat gamatoku krajowego

Chociaż metoda polarograficzna daje stosunkowo najpewniejsze wyniki, ze wszystkich metod fizykochemicznych ilościowego oznaczania izomeru γ -HCH, w wielu jednak wypadkach oznaczenia nie są dokładne, ponieważ w technicznym



Rys. 2. Preparat C — 1% lindan

Tablica 1

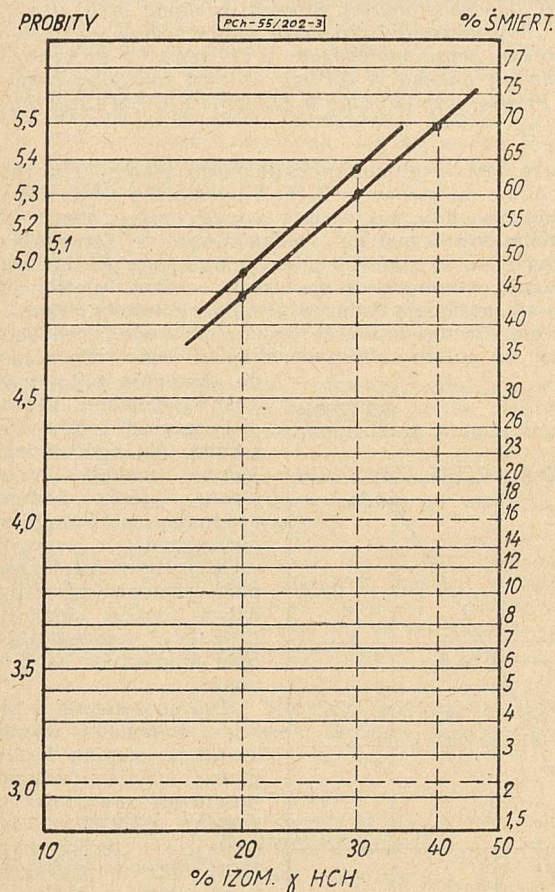
Lp:	Rodzaj próbki	Oznaczenie izomeru gamma w %	
		biologiczne	polarograficzne
1	Gamatoks	1,18 ± 0,1	1,2
2	Koncentrat	33,0 ± 1,0	33,0

funkcją czasu, który konieczny jest do otrzymania jakiegoś określonego stopnia działania ¹⁾).

W naszej metodzie opieramy się na wynikach będących funkcją działania danego stężenia izomeru gamma w określonym czasie. Określamy więc stopień działania kilku oznaczonych stężeń izomeru γ -HCH i przedstawiamy go graficznie w formie krzywej gamma.

Równocześnie określamy stopień działania badanej próbki i na krzywej oznaczamy zawartość izomeru γ -HCH.

Badania biologiczne są zawsze obarczone pewnym błędem doświadczalnym. Błąd ten obliczamy metodami statystycznymi.



Rys. 3

Chodzi nam jednak o to, aby błąd był możliwie jak najmniejszy. W tym celu należy używać materiału doświadczalnego możliwie wyrównanego pod względem gatunku, wieku, wielkości itp. W poszczególnych powtórzeniach używać możliwie największej ilości owadów, a także stosować należy dużą ilość powtórzeń (co najmniej 6). Temperatura i wilgotność powietrza winny być stale kontrolowane i utrzymywane na jednolitym poziomie.

W badaniach niniejszych jako owada doświadczalnego używaliśmy wołka zbożowego (*Calandra granaria*). Odporność wołka zbożowego na działanie toksyczne HCH i innych preparatów zmienia się zależnie od wieku. Owady młode są wrażliwsze, dopiero po upływie około 15 dni wrażliwość ustala się. Na wrażliwość owada na działanie toksyczne preparatów mają również wpływ: pożywka, temperatura, wilgotność powietrza, oświetlenie. Dlatego też hodowla owadów musi być prowadzona dokładnie i wszystkie te czynniki muszą być kontrolowane. Poza tym dla dokładnego ustalenia wieku musi być dokonywany codziennie przesiew owadów ⁶⁾.

Do każdego powtórzenia używaliśmy 250 sztuk owadów, każdą kombinację wykonywano w 6 powtórzeniach. Do każdej

zatem kombinacji z danym stężeniem izomeru gamma używano 1500 sztuk owadów. Dla ułatwienia liczenia posługiwano się elektrycznym ekshaustorem. Jest to proste urządzenie przez nas sporządzone, składające się z elektrycznego wentylatora oraz rurki gumowej umocowanej do wyciągu. Rurka drugim końcem wprowadzona jest do korka, którym zamknięta jest próbówka szklana. Korek posiada drugi otwór na rurkę szklaną zakończoną lejko. Skutkiem podciśnienia wytworzonego przez wentylator przyłożenie lejkowego końca rurki do owada powoduje wciągnięcie go przez prąd powietrza do próbki. Do doświadczeń stosowano tylko osobniki zdrowe, żywotne, a więc takie, które po wysypaniu ze słoja biegają.

Stopień owadobójczego działania oznaczamy wyłącznie w fazie gazowej, jak to ma miejsce w metodzie biologicznej opracowanej przez W. Harnacka, na której głównie opieraliśmy się w naszych badaniach ¹⁾.

Jak wynika z tablicy 2, zestawionej przez Harnacka, otrzymuje się zgodne wyniki przy działaniu HCH zarówno w fazie gazowej jak i przez kontakt.

Przy badaniu technicznego HCH i preparatów sporządzonych na różnych nośnikach z fazy gazowej, owady nie stykają się bezpośrednio z preparatem, przez co na wynik nie wpływają różne własności fizyczne preparatu, jak np. różny sposób osadzenia, różna postać koncentratu (sucha, mazista). Poza tym faza gazowa umożliwia oznaczanie zawartości izomeru γ -HCH w obecności DDT i innych insektycydów nietlotnych.

Przyrządzanie roztworów wzorcowych do oznaczania stopnia działania

Warunkiem dobrego oznaczenia jest posiadanie próbki wzorcowej z preparatu możliwie zbliżonego do 100-procentowego izomeru gamma HCH. Dalsze warunki, to bardzo dokładna praca przy sporządzaniu roztworów oraz zupełnie czyste wolne od HCH płytki Petri. Płytki przed użyciem należy wymyć w gorącym ługu sodowym i opłukać gorącą wodą. Następnie jeszcze raz obmyć, na gorąco osuszyć oraz pozostawić otwarte na noc. Za pomocą muszek octowych (*Drosophila melanogaster*) można się przekonać czy płytki są zupełnie wolne od HCH ²⁾.

Stężenia konieczne do oznaczenia otrzymuje się przez rozpuszczenie czystego izomeru γ -HCH (lindanu) względnie badanych próbek, które mają być oznaczone, w acetonie. Gotowe preparaty odważa się w odpowiedniej ilości i rozpuszcza w acetonie.

Roztwory próbek, które mają być oznaczone, nastawia się zasadniczo wg Harnacka na 20 mikrogramów (0,020 mg) preparatu w 0,1 ml acetonu na jedną płytkę. Roztwory porównawcze nastawia się tak, by z otrzymanej krzywej można było oznaczyć procentową zawartość izomeru gamma w badanej próbce. W tym celu ustala się dla tych roztworów teoretyczną zawartość izomeru γ -HCH na 20 mikrogramach w 0,1 ml acetonu na każdą płytkę. W roztworach zawierających izomer gamma o procentowości niższej od 100 pozostałe części są zastąpione przez aceton.

1. Mateczny roztwór porównawczy. Do sporządzenia tego roztworu odważa się 0,120 g czystego γ -HCH i rozpuszcza w 100 ml acetonu, co daje 0,120 mg w 0,1 ml.

Roztwór mateczny przechowujemy w cylindrze kalibrowanym ze szlifowanym korkiem, który zamyka się szczelnie, a każdorazowy stan cieczy notuje się dla kontroli. Po sporządzeniu nowego roztworu porównuje się go biologicznie ze starym. Różnice nie powinny wynosić 0,3% izomeru γ -HCH.

2. Roztwory porównawcze

5 ml matecznego roztworu porównawczego miesza się z 45 ml acetonu, co odpowiada 0,012 mg izomeru γ -HCH w 0,1 ml, i następnie rozcieńcza w dalszym ciągu acetonem w stosunkach podanych w tablicy 3.

Stężenia inne można również łatwo sporządzić.

Tablica 2

Sposób działania HCH po 48 godz. przy 24°	Wynik skuteczności na wołkach w procentach. Ilości gamma-HCH w tysięczn. mg na płytkę.				
	2	4	6	8	10
Kontakt	23,7 ± 0,8	55,3 ± 0,8	73,0 ± 0,6	82,8 ± 0,3	90,7 ± 0,9
Faza gazowa	24,3 ± 1,2	55,1 ± 1,6	74,0 ± 1,5	85,1 ± 0,9	92,0 ± 0,6

3. Roztwory preparatów do ilościowego oznaczania izomeru γ -HCH wg Harnacka

A. 1000 mg preparatu na 50 ml acetonu, co równa się 2 mg preparatu na 0,1 ml.

B. 2 ml roztworu A + 18 ml acetonu, co równa się 0,200 mg na 0,1 ml.

C. 1 ml roztworu B + 9 ml acetonu, co równa się 0,020 mg preparatu na 0,1 ml roztworu.

Nierozpuszczalne składniki, jak np. nośnik, osiadają na dnie. Roztworów nie sączyemy.

W celu otrzymania pewnych wyników można oznaczać tylko roztwory preparatów, które posiadają procentową zawartość izomeru γ -HCH w granicach naszych roztworów porównawczych.

Tablica 3

Części objętościowe		Ilość gamma HCH w tysięczn. mg na płytkę	Zawart. gamma HCH w 0,1 ml acetonu, w %
roztworu nr 2	acetonu		
1	11	1	5
1	5	2	10
1	3	3	15
1	2	4	20
1	1	6	30
2	1	8	40
5	1	10	50
1	0	12	60

nawczych. Przy oznaczaniu preparatu posiadającego przypuszczalnie większą zawartość izomeru niż nasze roztwory zmniejszamy jego stężenie (np. podwójnie), a otrzymany wynik mnożymy przez 2. Odwrotnie stężenie preparatów o przypuszczalnie niższym stężeniu niż nasze roztwory porównawcze zwiększamy do oznaczania (np. trzykrotnie), a otrzymany wynik dzielimy przez 3. Stężenia niższe od 10% dają wyniki bardzo nierówne. Przy stężeniach zaś wyższych od 50% różnice śmiertelności zacierają się. Dlatego też stężenie badanego preparatu należy tak nastawić aby mieściło się ono w granicach od 10 do 50% izomeru γ -HCH, a otrzymany wynik podzielić lub pomnożyć przez odpowiedni współczynnik. Wskazane jest przeprowadzanie oznaczenia przy dwóch stężeniach, aby otrzymane wyniki były jak najpewniejsze.

Przeprowadzenie doświadczeń

Przy użyciu do doświadczeń wołka zbożowego konieczne są dobrze domykające się równe płytki Petri o przekroju 10 cm. Pionowe ścianki dolnej płytki wraz z dnem pokrywamy talkiem przez opyl pod dzwonem Lang-Welte, aby wołek nie mógł uciekać. Na wewnętrznej stronie górnej płytki rozprowadzamy za pomocą mikropipety 0,2 ml danego roztworu rozcieńczając go odpowiednio acetonem, tak aby otrzymać procentowość podaną w tablicy 3. Stosowanie 0,1 ml roztworu na jedną płytkę, jak podano w metodzie Harnacka, ze względu na trudności w dokładności dozowania i rozprowadzenia roztworu równomiernie na szalce, dawało duże wahania w śmiertelności owadów w poszczególnych powtórzeniach. Po odparowaniu acetonu, tj. po kilku sekundach, nakrywamy płytki. Każde stężenie, jak i badany preparat, zakłada się w 6 powtórzeniach po 250 wołków. Płytki wstawiamy do termostatu i pozostawiamy tam przez 48 godzin w temperaturze 24°C, po czym przystępujemy do oceny.

Ocena doświadczeń

Oznaczanie przeprowadza się na stole, który zaopatrzony jest od dołu w żarówkę ogrzewającą i oświetlającą płytkę szklaną, na której przeprowadza się obserwację wołków. Owady przed dokonaniem obserwacji poddawane są 20 minutowemu naświetlaniu pod żarówką o mocy 500 W. Naświetlenie ma na celu pobudzenie do życia osobników, które wykazują pozorny bezwład. Wołki z poszczególnych powtórzeń dzieli się na dwie grupy. Do grupy pierwszej zaliczamy osobniki nieżywe lub ciężko uszkodzone, do drugiej zaś poruszające mocno odnóżami lub biegające. Natychmiastowe liczenie i zaliczanie (jak to ma miejsce wg Harnacka) do grupy porażonych owadów leżących na grzbiecie i silnie poruszających odnóżami stwarza pewne trudności podczas obserwacji. Zdarza się bowiem często, że owad, który leżał na grzbiecie, po pewnym czasie lub poruszeniu go wstaje i ucieka.

Z ogólnej liczby owadów oblicza się procentowy udział grupy pierwszej, który traktujemy jako cyfrę skuteczności. Następnie oznaczamy na papierze milimetrowym wartości średnie dla 6 powtórzeń i ich punkty łączymy za pomocą krzywej gamma. Dla każdej obserwacji obliczamy błąd metodą statystyczną.

Punkty skuteczności otrzymujemy przez nakreślenie na podstawie danej wielkości na osi Y (procent skuteczności) prostej równoległej do osi X (procent zawartości izomeru γ -HCH) oraz prostej prostopadłej do osi X z punktu odpowiadającego danemu stężeniu izomeru γ -HCH. Na krzywej gamma oznaczamy punkt skuteczności badanej próbki HCH i z punktu tego kreślimy prostopadłą do osi X; w punkcie przecięcia otrzymujemy procentową zawartość izomeru γ -HCH w badanej próbce. Błąd w zawartości izomeru γ -HCH obliczamy na osi X na podstawie błędu skuteczności.

Opisana wyżej metoda oddała nam duże usługi przy badaniach próbek koncentratów technicznych HCH oraz produktu handlowego. Daje ona, jak już wspomnieliśmy na wstępie, wyniki pewniejsze od polarograficznej. Nie uważamy jednak by forma jej była ostateczna, posiada bowiem pewne wady, a zwłaszcza wymaga dużej ilości materiału doświadczalnego. Z tego też powodu prace nasze zmierzają do uproszczenia metody, tj. do zmniejszenia ilości owadów w jednym powtórzeniu do 50 sztuk na korzyść zwiększenia dokładności obserwacji. W czasie obserwacji dzielimy owady nie na dwie, a na 5 grup, czyli tzw. klas chorobowych, jak to ma miejsce w metodzie Lietza badania toksyczności DDT³⁾.

Klasa 0 oznacza zatrucie śmiertelne

Klasa 1 — bardzo silne porażenie, rzadkie poruszanie odnóżami lub czółkami

Klasa 2 — stałe leżenie na grzbiecie, silne poruszanie odnóżami

Klasa 3 — lekkie porażenie, niepewny chód owada

Klasa 4 — normalne niczem nie zakłócone zachowanie się owadów.

Przez pomnożenie ilości owadów oznaczonych odpowiednimi cyframi rozpoznawczymi danej klasy chorobowej otrzymuje się cyfrę określającą moc działania danego stężenia izomeru γ -HCH.

Otrzymano 6.V.55

Краткое изложение

Изложен биологический метод количественного определения изомера гамма HCH, основанный на его действии определенное время в данной концентрации на *Calandra granaria*. Установлена и представлена в виде графика степень действия нескольких определенных концентраций гамма HCH. Одновременно определялась степень действия исследуемой пробы и на кривой обозначалось содержание изомера гамма. Сравнительные растворы приготавливались из чистого 100-процентного изомера гамма HCH, устанавливая каждый раствор на 20 единиц изомера гамма в 0,1 мг. Степень инсектицидного действия определяется исключительно при помощи гамма HCH в газовой фазе. Проба растворялась в ацетоне и 0,1 мг раствора распределялось при помощи пипетки в чашке Петри.

Summary

Biological method of quantitative determining γ -HCH isomer, based on the observation of γ -HCH isomer of given concentration on *Calandra granaria* during a determined time, has been described. The degree of activity of some definite concentrations of γ -HCH isomer has been determined and presented in the form of diagram. Simultaneously, the degree of activity of the investigated sample has been determined and the content of γ -isomer has been marked on the curve. Standard solutions have been prepared from pure 100% γ -HCH isomer. Every solution has been adjusted on 20 units of γ -isomer in 0,1 ml. The degree of insecticide activity has been determined exclusively with γ -HCH in gaseous phase. The sample has been dissolved in acetone and 0,1 ml of solution placed with a pipette on the upper Petri dish.

Literatura

1. Harnack W., *Nachrbl. Pflanzenschutzd.*, 7, 132 (1953)
2. Sellke K., *Nachrbl. Pflanzenschutzd.*, 6, 201, (1952)
3. Lietz G., *Die Pharmazie*, 9, 746, 1954
4. Tielecke H., *Nachrbl. Pflanzenschutzd.*, 6, 110 (1955)
5. Weber E., *Grundriss der biologischen Statistik*, Berlin 1948
6. Shepard H., *The Chemistry and Action of Insecticides* New York 1950
7. Rosicky B., Weiser J., *Moderni Insektidy*, Praha 1951

Wymiana doświadczeń

Wpływ zawartości wilgoci i sposobu suszenia próbek na oznaczanie zdolności spiekania węgla

543.81:662.66.016

A. Grossman

Przy realizacji uwag zawartych w jednym z poprzednich artykułów¹⁾ o znaczeniu, jakie ma opracowanie szybkich metod analizy technicznej węgla dla przemysłu koksowniczego, zwrócono uwagę na to, że jakkolwiek wszelkie skrócenie czasu wykonywania poszczególnych oznaczeń jest bardzo pożądane — to jednak jeszcze ważniejszym zagadnieniem jest przyspieszenie przygotowania próbki analitycznej. Na podstawie własnej praktyki oraz danych zebranych z szeregu laboratoriów przemysłowych ustalono, że:

Czas wykonania oznaczenia	wynosi przeciętnie ok.
Na zawartość wilgoci całk. (metoda suszarkową)	2 godz. 30 min.
Na zawartość popiołu	2 " 45 "
" części lotnych	1 "
Spiekalności metodą Rogi	2 "

Przygotowanie próbek do powyższych oznaczeń, polegające zgodnie z PN/C — 04326 na a) doprowadzeniu otrzymanej próbki laboratoryjnej do stanu powietrzno-suchego oraz b) pomniejszeniu jej i rozdrobnieniu do ziarna analitycznego tj. poniżej 0,2 mm natomiast trwa co najmniej 27 godzin. Czynnością czasochłonną jest oczywiście doprowadzanie badanego węgla do stanu powietrzno-suchego, które zgodnie z wymaganiami PN odbywać się musi przez suszenie go na powietrzu w temperaturze pokojowej w ciągu 24 godzin²⁾. Powinny przy tym nastąpić (przynajmniej jedno) ważenia kontrolne, które wykonuje się co 2 godziny, dopóki próbka nie osiągnie tzw. „stałego ciężaru”, to znaczy dopóki zmiana ciężaru próbki między dwoma ważeniami kontrolnymi nie będzie wynosić co najmniej 0,1%.

Z powyższego wynika, że późne otrzymywanie wyników analiz powodowane jest nie tyle samym wykonaniem oznaczeń, ile czynnościami przygotowawczymi, których skrócenie jest wobec tego jeszcze bardziej celowe niż opracowywanie nawet najszybszych metod analitycznych.

Skrócenie czasu rozdrabniania (które zresztą stanowi nieznaczny ułamek całego czasu przygotowania próbek) można uzyskać wyposażając laboratoria fabryczne w odpowiednie młynki. Młynki takie istnieją i stosowanie ich nie budzi zastrzeżeń.

Natomiast suszenie próbek stanowi zagadnienie bardziej zawiłe. Przede wszystkim należy stwierdzić, co następuje:

1) Oznaczanie zawartości części lotnych i popiołu nie wymaga łagodnego suszenia węgla w temperaturze pokojowej, gdyż suszenie ich w temperaturze 105°C (jak przy oznaczaniu wilgoci metodą suszarkową) nie wpływa na wyniki oznaczeń.

Wiadomo wprawdzie, że ogrzewanie węgla znacznie wzmaga szybkość jego utleniania, co z kolei wpływa na zmianę zawartości części lotnych, zmiany te są jednak zupełnie niedostrzegalne w omawianych warunkach.

Przekonano się o tym oznaczając zawartość części lotnych 6 węgla (po jednym z każdego typu od 32 do 37) w normalnym stanie analitycznym i po 8 godzinach trzymania ich w suszarce ogrzewanej do 105°C.

Wszystkie porównywane wyniki były zgodne w granicach dopuszczalnego błędu oznaczenia. Warto zresztą zaznaczyć, że Schmidt³⁾ stwierdził, iż badane przez niego węgle (wprawdzie o grubym uziarnieniu 0–6 mm) wykazały dopiero po 4,5 dniach ogrzewania w temperaturze 100°C spadek zawartości części lotnych o zaledwie średnio 0,6%. Jest więc oczywiste, że 2-godzinne ogrzewanie wystarczające do całkowitego osuszenia węgla nie daje podstaw do żadnych obaw pod tym względem. Pewne zastrzeżenia wynikające z postępowania się węglem suchym, a związane z jego wybitną higroskopijnością, są powszechnie znane.

²⁾ Przepis ten odnosi się do węgla górno i dolnośląskich, stosowanych powszechnie w koksownictwie. Natomiast w przypadku węgla z kopalń krakowskich lub dąbrowskich czas suszenia i ważeń kontrolnych jest jeszcze dwukrotnie dłuższy.

2) Stosowanie tak przygotowanych próbek do oznaczania spiekalności jest oczywiście wykluczone, spadek zdolności spiekania jest bowiem jednym z czulszych wskaźników utleniania węgla. Spiekalność węgla spada już wówczas, gdy inne oznaczenia (z wyjątkiem najczulszej pod tym względem rozprężności) nie wykazują jeszcze żadnych zmian³⁾.

Z powyższego wynika, że najistotniejszą przeszkodą w skróceniu czasu wykonania analizy technicznej węgla koksowniczych jest konieczność łagodnego, a więc powolnego suszenia próbki przeznaczonej do oznaczania spiekalności.

Należało przeto rozpatrzyć:

1) Czy można przyspieszyć suszenie próbki bez obawy zmniejszenia zdolności spiekania.

2) Czy obniżenie zawartości wilgoci w próbce do obowiązującego obecnie stanu równowagi z otaczającym powietrzem jest istotnie konieczne dla poprawnego wykonania oznaczenia spiekalności.

Odnosnie punktu pierwszego wykluczono z góry wszelkie rozwiązania w rodzaju suszarek próżniowych lub pracujących w atmosferze gazów obojętnych, praca była bowiem robiona dla potrzeb laboratoriów fabrycznych, których trudności w zaopatrzeniu się nawet w podstawowy sprzęt laboratoryjny są wciąż jeszcze duże. Zagadnienie sprowadzało się przeto do sprawdzenia w jakim stopniu podsuszenie polskich węgla koksowniczych w nieco podwyższonej temperaturze wpływa na ich zdolność spiekania. Jak wiadomo, niektóre normy zagraniczne, np. radziecka i holenderska, przewidują przygotowanie próbek analitycznych przez podsuszenie ich w temp. 50°C. W literaturze⁴⁾ zwrócono już zresztą uwagę, że węgle polskie są na ogół wrażliwsze na utlenianie i że należałoby sprawdzić doświadczalnie możliwość przyjęcia takiego sposobu postępowania dla naszych węgla.

Wykonano więc serię prób porównując spiekalność oznaczoną w warunkach znormalizowanych oraz po podsuszeniu w temperaturze a) 40°C i b) 60°C przez czas potrzebny do osiągnięcia zawartości wilgoci równej W^a w tych samych węglach doprowadzonych do stanu powietrzno-suchego. Przy tej sposobności przekonano się (potwierdzając następnie te dane przez oznaczenia kontrolne wykonane w kilku laboratoriach zakładowych), że w przypadku węgla o wilgoci początkowej W_0 rzędu 8–10% osiąga się wartość W^a w temperaturze 40°C po około 5 godzinach, zaś w temp. 60°C po 2–2 1/2 godzinach.

Jak wskazuje tablica 1, w żadnej z prób nie stwierdzono w tych warunkach uchwytynych praktycznie różnic spiekalności.

Pomimo tak zdawałoby się przekonywujących danych zobrazowanych w tablicy 1, należało być ostrożnym przy wysnuciu ostatecznych wniosków. Dopuszczalna różnica między dwoma równoległymi oznaczeniami spiekalności wynosi 3 LR. Ta stosunkowo szeroka tolerancja nie pozwoliła stwierdzić, czy pewne odchylenia (przeważnie in minus, lecz mieszczące się w dopuszczalnej granicy błędów) zauważone w niektó-

Tablica 1

Węgiel typ	W^a %	Średnia spiekalność (LR) w próbce		
		powietrzno- suchej	suszonej w temp./czas	
			40°C 5 godz.	60°C 2 godz.
32	2,4	36,8	35,9	36,0
33	2,8	57,3	56,3	56,8
33	1,7	49,4	48,1	47,8
34	1,2	80,2	80,9	80,8
35	1,2	80,3	80,0	78,6
37	0,7	18,0	17,0	18,0

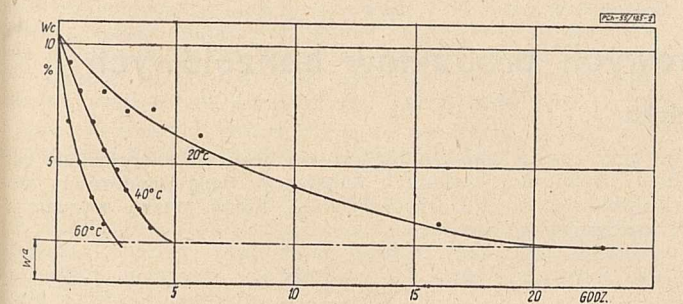
rych oznaczeniach należy złożyć na karb niedokładności, czy też były one spowodowane istotną zmianą spiekalności na skutek utleniania badanych próbek.

Zamiast wielokrotnego powtarzania oznaczeń i wyjaśniania wątpliwości za pomocą średnich statystycznych, uznano za bardziej właściwe wykonanie następującej serii oznaczeń w celowo przesadnych warunkach, a mianowicie przetrzymując próbki rozdrobnione już do ziarna analitycznego (a więc bardziej podatne na utlenianie) w temperaturze 60°C w ciągu 12, 24 i 48 godzin. Zaznaczające się wówczas zupełnie wyraźnie różnice spiekalności pozwalają dobrze zorientować się w charakterze zachodzących przemian (rys. 1).

Z wykonywanych doświadczeń wynika że maksimum wrażliwości na ogrzewanie przypada na podstawowe węgle koksownicze, a mianowicie typy 33 i 34; węgle silniej uwęglone są pod tym względem mniej czułe. Na wykresie (rys. 2) widać jednak wyraźnie, że w ciągu 2 godzin, na jakie trzeba pozostawić węgiel w temp. 60°C, aby go dostatecznie wysuszyć, spadek spiekalności będzie stosunkowo nieznaczny (szczególnie wobec grubszego uziarnienia próbki) i napewno nie będzie mieć wpływu na przemysłową ocenę przydatności badanych węgli. Jeszcze słabiej wystąpi to zjawisko w przypadku ogrzewania próbek w temp. 45° do 50°C nawet w ciągu 5 godzin, skoro wiadomo³⁾, że stopień utleniania węgla rośnie 2,2-krotnie ze wzrostem temperatury.

Nie ma więc zasadniczych przeszkód, aby przyspieszyć przygotowanie próbek węgla przez ich podgrzewanie w temp. 40 — 50°C. Wartość spiekalności oznaczonej na próbkach przygotowanych w ten sposób można dla celów kontroli ruchowej uznać za równoznaczną z oznaczeniami wykonywanymi w sposób znormalizowany. Postępowanie w proponowany sposób wymaga jednak zwiększonej dyscypliny obsługi w sensie przestrzegania dopuszczalnej temperatury oraz czasu podgrzewania; zaniedbania bowiem mogą łatwo być przyczyną błędów. Trudności te występują szczególnie przy masowym doprowadzaniu wszystkich próbek do stanu powietrzno-suchego przez podgrzewanie.

Dlatego uznano za właściwe rozpatrzyć również drugą alternatywę, a mianowicie możliwość oznaczania spiekalności



Rys. 2. Wysychanie próbek węgla w zależności od temperatury i czasu

na próbkach niedosuszonych, tymbardziej że zbadanie wpływu wilgoci w węglu na zdolność spiekania przyczyni się do pogłębienia wiadomości z zakresu techniki oznaczania spiekalności.

Rozpoczęto od ustalenia przebiegu utraty wilgoci podczas suszenia węgla na powietrzu. Próby te wykonano równolegle w kilku laboratoriach z różnymi węglami. Poszczególne krzywe wykazywały wprawdzie pewne odchylenia spowodowane inną wilgotnością początkową oraz wahaniem temperatury i wilgotności otoczenia, nie były jednak zależne od rodzajów węgla i miały zawsze — jak było zresztą do przewidzenia — ogólny charakter jak na załączonym przykładowo rys. 2. W pierwszych godzinach suszenia następowała szybka utrata wilgoci, następnie jednak szybkość ta zmniejszała się znacznie, aż wreszcie krzywa przybierała charakter asymptotyczny w miarę zbliżania się do poziomu wilgoci higroskopijnej.

Wystarczyło więc np. 7 — 8 godzin, żeby obniżyć zawartość wilgoci z początkowych ponad 10% do 5%, podczas gdy w ciągu dalszych 8 godzin spadek wilgoci równał się zaledwie 2%; zaś osiągnięcie stanu powietrzno-suchego (1,7%) wymagało łącznie aż 23 godzin.

Z powyższego widać więc, ile zyskuje się na czasie, ograniczając się do podsuszenia próbki do około 5% (zysk ten występuje jeszcze dobitniej w przypadku węgla o mniejszej wilgotności początkowej, jak się to przeważnie zdarza w praktyce koksowniczej).

Granicę zawilżenia rzędu 5% przyjęto dlatego, że w tych warunkach można już zupełnie dobrze odsiewać węgiel, aby rozetrzeć go do wymaganego uziarnienia poniżej 0,2 mm. Zmianę wymagań pod względem uziarnienia uznano za niedopuszczalną, założeniem bowiem pracy było niewprowadzenie żadnych zasadniczych modyfikacji do metody Rogi, która jest jedyną i wypróbowaną metodą przyjętą w Polsce do oznaczania spiekalności i zyskuje coraz większe uznanie zagranicą. Przepis postępowania przy oznaczaniu spiekalności metodą Rogi nie ogranicza się do wskazania maksymalnej wielkości ziarn próbki, lecz podaje także pewne zastrzeżenia dotyczące jej składu sitowego. Przekonano się zresztą w ramach niniejszej pracy, że grubszy przeział próbki wpływa ujemnie na liczbę spiekania (szczególnie przy węglach gorzej spiekających) i jeszcze bardziej powiększa rozrzut wyników.

Ponieważ jednak przygotowanie próbki zgodnie z wymaganiami metody nie napotyka na trudności przy pozostawianiu około 5% wilgoci w węglu, należało z kolei przekonać się, czy obecność wilgoci w ogóle (a tego rzędu w szczególności) wpływa na wynik oznaczenia.

Należy przypomnieć, że oznaczenia spiekalności wykonuje się z reguły na próbkach powietrzno-suchych a więc zawierających wilgoć higroskopijną (wewnętrzną), która jest

Tablica 2

Wielkość naważki węgla, g	Porównawczy wskaźnik spiekaln., %
0,75	71,9
0,90	88,7
0,95	95,2
0,98	96,6
1,00	100,0
1,03	103,4
1,05	106,5
1,10	113,0

w pewnym stopniu cechą charakterystyczną badanego węgla. (Wilgoć ta maleje ze stopniem uwęglania i w zakresie węgla stosowanych w koksownictwie waha się od poniżej 1% do ponad 3%). Należało oczywiście sprawdzić, aczkolwiek było to mało prawdopodobne, czy pewna ilość wilgoci przemijającej (zewnętrznej) nie zaważy wyraźnie na wyniku oznaczenia spiekalności, innymi słowy, czy wilgoć ta zachowa się biernie jako balast (czyli tylko zmniejszy przez swą obecność udział substancji węglowej w badanej próbce) czy też będzie mieć jakiś bezpośredni wpływ na liczbę spiekania.

Wyjaśnienie tej sprawy wymagało przede wszystkim ustalenia zależności liczby spiekania od naważki węgla. Przeprowadzono zatem doświadczenia z typowymi węglami koksowniczymi (typy 33 — 37) w stanie powietrzno-suchym, dokładnie w warunkach znormalizowanych, zmieniając jedynie wielkość naważki.

Ponieważ wspomniana już poprzednio dopuszczalna tolerancja rozbieżności przy poszczególnych oznaczeniach liczby spiekania umożliwia ścisłą ocenę poszczególnych odchyleń, wyprowadzono średnie z 20 oznaczeń (sprowadzając wyniki do „wspólnego mianownika” przez przeliczenie ich procentowo w stosunku do liczb spiekania charakteryzujących naważki 1-gramowe przyjętych każdorazowo za 100%) i wykonano doświadczenia przy dużych zmianach wielkości naważki w granicach od 0,75 do 1,10 g.

Średnie wyniki zestawiono w tablicy 2

Dane te wskazują wyraźnie, że (nawet w zasięgu znacznie szerszym od tego, który nas interesuje w związku z zakresem możliwych zmian zawartości wilgoci w węglu), zmiany wiel-

Tablica 3

Węgiel typ	Wilgoć w badanej próbce			LR (Średnia z 6 — 10 ozn.)
	W _c	W _p	W ^a	
33	—	—	3,4	51,3
	5,5	2,1	„	49,1
33	—	—	2,3	40,3
	5,0	2,7	„	39,0
34	—	—	1,4	63,0
	4,8	3,4	„	61,5
34	—	—	1,2	58,5
	6,0	4,8	„	55,8
35	—	—	0,9	76,8
	5,0	4,1	„	73,3
36	—	—	1,8	38,2
	4,8	3,0	„	37,0

kości naważki substancji węglowej wywołują wprost proporcjonalne zmiany wskaźnika spiekalności.

Oznaczenia spiekalności próbek różnych węgla o wilgotności około 5% wykazały, że wilgoć nie zmienia w sposób czynny zdolności spiekania lecz że wpływ jej ogranicza się do roli balastu. Również i tym razem, ze względu na konieczność oceny drobnych wahań zasadniczo trudnych do uchwycenia, gdyż znajdujących się w granicach błędów oznaczenia, wykonano większą ilość prób (po 6 — 10 z każdej próbki) i porównano średnie. (tablica 3).

Widać z nich wyraźnie, że różnice spowodowane niedoszeniem próbek odpowiadają niemal dokładnie — a w każdym razie są tego samego rzędu wielkości — różnicom wywołanym zastosowaniem odpowiednio mniejszych naważek węgla powietrzno-suchego.

Na tle powyższego staje się zupełnie jasne, jak należy postępować, żeby znacznie przyspieszyć przygotowanie próbek do oznaczeń spiekalności.

W tym celu nie należy doprowadzać próbek do stanu powietrzno-suchego, lecz przerwać suszenie z chwilą, gdy zawartość wilgoci nie przeszkadza już w doprowadzeniu próbki do ziarna analitycznego. Nawet przy dużym zawilgoceniu początkowym wystarcza na to około 7 godzin w porównaniu

z 24 godzinami potrzebnymi do usunięcia całej wilgoci przemijającej.

Czas suszenia można skrócić jeszcze bardziej stosując wstępnie lekkie podsuszanie w temperaturze nie przekraczającej 50°C (p. rys. 2). Po przygotowaniu próbek analitycznych należy szybko odważyć naważki.

Wielką przesadą byłoby robienie naważek w ten sposób, aby zawsze zawierały 1 g węgla w przeliczeniu na stan powietrzno-suchy, co raczej może być źródłem błędów. Należy oczywiście odważać zawsze porcje 1 — gramowe a następnie wprowadzić do obliczenia spiekalności odpowiednią poprawkę, wynikającą z wyżej podanej zasady, że zmiany spiekalności są wprost proporcjonalne do zmian ciężaru węgla w odważce.

Nie trzeba przeceniać zmian spowodowanych dalszym wysychaniem próbek podczas ważenia: błąd spowodowany nawet różnicą 2% zawartości wilgoci odbija się przeciętnie na liczbie spiekania zaledwie o 1 jednostkę LR, co w praktyce nie ma żadnego znaczenia.

Normalnie w laboratoriach fabrycznych wykonuje się przeważanie w jednakowych warunkach seryjne oznaczenia stałe tych samych raczej nielicznych węgli. Umożliwia to takie poznanie i ustalenie warunków pracy, by odpadła potrzeba każdorazowego oznaczania pozostałej w próbce wilgoci przemijającej (którą wystarczy kontrolować co pewien czas), a tym bardziej wilgoci higroskopijnej właściwej danemu rodzajowi węgla. W wielu przypadkach można by nawet zrezygnować z obliczania poprawki na zawartość wilgoci w próbce, niewątpliwie bowiem przeznaczeniem tej uproszczonej i przyspieszonej metody jest dać kierownictwu produkcji przybliżone dane orientacyjne dotyczące jakości przerabianego surowca, a do tego celu poprawka nie jest konieczna. Wydaje się słuszniejszym posługiwanie się taką poprawką, chociażby wyznaczaną co pewien czas jako średnia dla danego węgla i danych warunków. Ułatwi to porównywanie wyników szybkościowych z oznaczeniami dokładnymi według przepisów normy, które oczywiście należy także systematycznie, choć rzadziej, wykonywać dla kontroli.

Otrzymano 24.I.55

Literatura

1. A. Grossman i B. Kalinowski, *Przem. Chem.*, **10(33)**, 207 (1954)
2. L. D. Schmidt, *Change in Coal During Storage* (H. H. Lowry, *Chemistry of Coal Utilisation*), New York 1945
3. J. Nadziakiewicz, *Poradnik koksochemika*, Warszawa 1951
4. B. Roga i L. Wnękowska, *Analiza paliw stałych*, Warszawa 1952

Wyznaczanie ciężarów cząsteczkowych produktów benzolowych

668.735:541.24

J. Bubnicka

Ciężar cząsteczkowy jest ważną stałą fizykochemiczną oznaczoną zarówno dla związków chemicznych, jak i mieszanin. Charakteryzuje on badany produkt i używany jest do szeregu obliczeń, w szczególności technologicznych. W przypadku mieszanin, z którymi w technologii chemicznej mamy najczęściej do czynienia, mówimy o średnim ciężarze cząsteczkowym.

Istnieje cały szereg metod laboratoryjnych służących do oznaczania ciężarów cząsteczkowych ciekłych węglowodorów. Wymagają one określonej aparatury i w laboratorium ruchowym najczęściej pomiar ten napotyka na pewne trudności. Dla niektórych określonych związków, grup związków i mieszanin zostały wyprowadzone wzory empiryczne ułatwiające wyliczanie ciężaru cząsteczkowego. We wzorach tych występują wielkości, których wyznaczanie nie nastęrcza trudności, np. temperatura wrzenia, gęstość itp.

Przemysł naftowy posiada np. tego rodzaju empiryczne wzory.

W danej pracy postawiono za cel wyprowadzenie dla produktów benzolowych wzoru na średni ciężar cząsteczkowy, który by wykorzystywał dane laboratorium ruchowego, mianowicie ciężar właściwy oraz wyniki destylacji wg Englera.

Ponieważ jednak przy pomocy tylko dwóch wartości nie można wyznaczyć ciężaru cząsteczkowego, wykorzystano zależność, że ciężar cząsteczkowy mieszanin w ogólnym przypadku może być określony między innymi jako funkcja temperatury wrzenia i natury chemicznej produktu. Skorzysta-

no przy tym z tego, że Kollerow¹⁾ proponuje wyrażenie natury chemicznej badanych substancji (węglowodorów) jako charakterystycznego współczynnika, który można wyznaczyć z następującego wzoru:

$$K = \frac{3}{d} \sqrt{T}$$

gdzie:

d — gęstość badanego produktu w 20°C,

T — średnia cząsteczkowa lub objętościowa temperatura wrzenia w skali bezwzględnej w stopniach Kelwina.

Współczynnik K charakteryzujący naturę chemiczną substancji w przypadku złożonych mieszanin zależeć będzie od rodzaju związków chemicznych występujących w mieszaninie. Dzięki temu znalazł on zastosowanie jako stała wiążąca własności fizykochemiczne ciekłych węglowodorów, głównie temperatury wrzenia oraz ciężary właściwe.

Współczynnik K posiada wartości bardzo zbliżone dla związków jednego szeregu homologicznego, natomiast różniące się dla związków należących do oddzielnych grup homologicznych. Np: K parafin $> K$ izoparafin $> K$ olefin $> K$ estrów i nftenów $> K$ ketonów i aldehydów $> K$ węglowodorów aromatycznych i fenoli. Produkty destylacji smół mają współczynnik K zawarty w granicach 7,0 — 10,5.

Wprowadzenie zależności na obliczanie ciężaru cząsteczkowego

Biorąc powyższe pod uwagę ciężar cząsteczkowy M w ogólnym przypadku może być określony jako funkcja średniej temperatury wrzenia (t) i natury chemicznej produktu, którą dla technicznych obliczeń wyrażamy przez współczynnik K¹). Stąd ogólny wzór na ciężar cząsteczkowy będzie posiadał następującą postać:

$$M = f(t) F(K)$$

Ponieważ zaproponowany przez Kollerowa¹) wykres ciężarów cząsteczkowych w zależności od średnich cząsteczkowych temperatur wrzenia dla stałej wartości K można przedstawić w skali logarytmicznej jako linię prostą, przeto przy wprowadzaniu wzoru na ciężar cząsteczkowy produktów benzolowych zrobiono założenie, że ciężar cząsteczkowy, średnią cząsteczkową temperaturę wrzenia oraz współczynnik K wiąże zależność następującego typu:

$$M = C t_{sM}^n K^m \tag{1}$$

gdzie: t_{sM} — średnia cząsteczkowa temperatura wrzenia w °C, C, n, m, — stałe występujące we wzorze.

Celem wyliczenia niewiadomych do równania (1) wstawiono kolejno dla benzenu, toluenu i ksylenu wartości: ciężaru cząsteczkowego, temperatury wrzenia i współczynnika K. Z otrzymanych w ten sposób trzech równań obliczono stałe: C, n, m.

$$78 = C 80^n 8,04^m \tag{2}$$

$$92 = C 110,8^n 8,4^m \tag{3}$$

$$106 = C 139^n 8,6^m \tag{4}$$

$$C = 2484,6 \quad n = 1,0178 \quad m = -3,80$$

Po wstawieniu obliczonych wartości do wzoru (1) otrzymamy:

$$M = 2484,6 \quad t_{sM}^{1,0178} \quad K^{-3,8} \tag{5}$$

Wygodniejsza do obliczeń postać wzoru jest następująca:

$$\log M = 3,39527 + 1,0178 + \log t_{sM} - 3,8 \log K \tag{6}$$

Ponieważ w benzolu surowym znajduje się przeciętnie około 3% m-ksylenu, 0,8% p-ksylenu oraz 0,5% o-ksylenu, do równania (4) wstawione zostały dane dla m-ksylenu. Wynikający stąd błąd jest dopuszczalny w oznaczeniach wykorzystywanych do różnych obliczeń technologicznych.

Jak wynika z przeprowadzonych doświadczeń z powyższego wzoru korzystać można w przypadkach badania różnych produktów benzolowych stanowiących mieszaninę głównie benzenu, toluenu, ksylenów (o, m, p) wraz z niedużą ilością zanieczyszczeń. Do takich mieszanin należą podstawowe produkty otrzymywane z benzolu surowego tj.: benzen technicznie czysty (produkt handlowy), toluen technicznie czysty (produkt handlowy), ksylen technicznie czysty (produkt handlowy), frakcje: benzolowa, toluolowa, ksyolowa oraz międzyfrakcje: benzol-toluol, toluol-ksylol, benzol lekki.

Wzór nie znajduje zastosowania do oznaczania ciężaru cząsteczkowego benzolu ciężkiego i solwentnafty.

Wykonanie oznaczenia

Wykorzystanie wyżej wyprowadzonego wzoru na ciężar cząsteczkowy wymaga znajomości gęstości badanego produktu i przebiegu destylacji wg Englera. Te dwa oznaczenia stanowią podstawę pomiaru.

Gęstość badanego produktu mierzy się areometrem, następnie przelicza się ją z temperatury pomiaru (t) na temperaturę 20°C. Do tego celu służy wzór²):

$$d_{20} = d_t + 0,001 (t - 20) \tag{7}$$

Oznaczenie przebiegu destylacji wykonuje się destylując badany produkt w aparaturze do destylacji Englera. Jest to najczęściej stosowane oznaczenie w praktyce laboratoryjnej przy badaniu ciekłych naftowych i węglopochodnych produktów. Z otrzymanych danych oblicza się średnią objętościową temperaturę wrzenia (t_{sV}) jako średnią arytmetyczną¹).

Ponieważ do obliczeń konieczna jest znajomość średniej cząsteczkowej temperatury wrzenia, wyznacza się ją w następujący sposób. W tym celu zgodnie z danymi z literatury¹) najpierw oblicza się tangens kąta nachylenia krzywej destylacji wg Englera (tg α) z równania:

$$\text{tg } \alpha = \frac{t_{90\%} - t_{10\%}}{90 - 10} \tag{9}$$

gdzie: t_{90%}, t_{10%} — temperatury oddestylowania 90%, 10% objętości.

Znając wartość tgα określa się przy pomocy wykresu (rys. 1) wyznaczonego dla produktów smołowych poprawkę Δt równą różnicy między średnią objętościową i średnią cząsteczkową temperaturą wrzenia. Poprawkę tę odejmuje się od otrzymanej uprzednio średniej objętościowej temperatury wrzenia otrzymując wartość średniej cząsteczkowej temperatury wrzenia.

Następnie wylicza się współczynnik K występujący we wzorze na ciężar cząsteczkowy. Mając wyliczone wartości K oraz średnią cząsteczkową temperaturę wrzenia, wstawiamy je do ogólnego wzoru (6), z którego obliczamy ciężar cząsteczkowy badanego produktu.

Przykład obliczenia ciężaru cząsteczkowego

Analizowano próbkę benzenu technicznego.

Gęstość oznaczona w temp. 18°C d₁₈ = 0,8775

Gęstość przeliczona wg wzoru (7) d₂₀ = 0,8755

Przebieg destylacji wg Englera:

10% —	79°C
20 „ —	79,5°C
30 „ —	80 „
40 „ —	80 „
50 „ —	80 „
60 „ —	81 „
70 „ —	84 „
80 „ —	91 „
90 „ —	97 „

t_{sV} obliczona jak średnia arytmetyczna = 83,5°C

tgα obliczony wg wzoru (9) = 0,23

Δt odczytana z wykresu (rys. 1) = 0,5°C

t_{sM} = 83,5 — 0,5 = 83,0°C.

$$K = \frac{\sqrt[3]{T}}{d} = 8,1$$

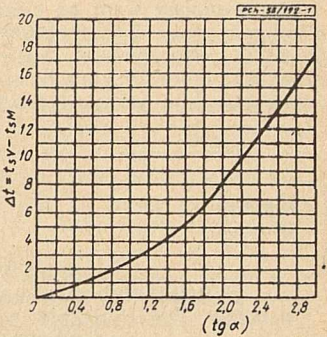
Ciężar cząsteczkowy obliczony z wzoru (6) wynosi — 78,75

Dla sprawdzenia proponowanej metody oznaczono ciężary cząsteczkowe takich produktów benzolowych, jak benzen, toluen (wrzące w granicach 1°) ksylen. Z produktów tych były

Tabela 1 Wyniki przeprowadzonych oznaczeń

Badany produkt*)	Ciężar drobinowy oznaczony metodą proponowaną	Ciężar drobinowy obliczony	% błędu
Benzen tech. cz.	79,30	—	—
Toluen tech. cz.	89,45	—	—
Ksylen tech. cz.	104,80	—	—
Benzen cz.	77,63	(78)	0,4
Toluen cz.	92,90	(92)	1,0
80% B, 20% T	80,60	80,30	0,4
50% B cz., 50% T cz.	85,60	84,30	1,5
50% B, 50% T	85,00	83,90	1,3
50% T, 50% K	97,20	95,35	1,9
70% B, 25% T, 5% K	82,83	82,05	0,9
50% B, 30% T, 20% K	87,49	86,50	1,1
40% B, 30% T, 30% K	90,49	89,10	1,5
33,3% B, 33,3% T, 33,3% K	91,30	90,00	1,5

*) B — benzen, T — toluen, K — ksylen



Rys. 1

przygotowane mieszaniny, dla których oznaczono ciężar cząsteczkowy i porównywano z obliczonym. Skład procentowy mieszanin wyrażony jest w procentach objętościowych.

Wnioski

Wprowadzony wzór na ciężar cząsteczkowy produktów benzołowych może być wykorzystany we wszystkich technologicznych obliczeniach. Łatwość koniecznych do obliczenia oznaczeń laboratoryjnych sprawia, że wyznaczenie ciężaru cząsteczkowego wymaga bardzo krótkiego czasu. Błąd popeł-

niony przy korzystaniu z proponowanego wzoru nie różni się pod względem wielkości od błędu popełnianego przy oznaczaniu ciężaru cząsteczkowego inną metodą laboratoryjną.

Otrzymano 20.I.55

Literatura

1. D. K. Kollerow, *Fizyko-chemiczne swojstwa żidkich stan-cowych i kamiennougolnych produktow*, Moskwa-Leningrad 1951
2. Ł. Gluzman, I. Edelman, *Kontrol koksochemickeskowo pro-izwodstwa*, Moskwa—Leningrad 1946

Kronika

SPRAWOZDANIE Z KONFERENCJI NAUKOWO-TECHNICZNEJ „POSTĘP TECHNICZNY W PRZEMYŚLE BARWNIKÓW I PÓŁPRODUKTÓW”

W dniach 16—18 czerwca br. w audytorium chemicznym Politechniki Łódzkiej obradował pierwszy po wojnie ogólnopolski zjazd barwnikarzy i kolorystów. Zorganizowana przez SNTIPChem i Ministerstwo Przemysłu Chemicznego przy współudziale Zakładu Technologii Barwników Politechniki Łódzkiej, Centralnego Zarządu Przemysłu Barwników i Półproduktów oraz Instytutu Barwników i Półproduktów Pierwsza Naukowo-Techniczna Konferencja poświęcona zagadnieniu postępu technicznego w przemyśle barwników zgromadziła na sali obrad przedstawicieli Ministerstwa Przemysłu Chemicznego z ob. Ministrem mgr inż. Rumińskim, Wiceministrem mgr inż. Fr. Ulakiem i Gen. Dyr. mgr inż. St. Miernikiem na czele, przedstawicieli CZP Barwników i Półproduktów, przedstawicieli Partii, Politechniki Łódzkiej i innych uczelni krajowych, personel naukowy Instytutu Barwników i Półproduktów oraz innych instytutów, zainteresowanych barwnikami, personel techniczno-produkcyjny zakładów barwnikarskich oraz przedstawicieli centralnych zarządów i zakładów produkcyjnych użytkujących barwniki.

Konferencję otworzył Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego mgr inż. Fr. Kacprzak. Przemówienie programowe wygłosił Wiceminister Przemysłu Chemicznego mgr inż. Fr. Ulak. W przemówieniu swoim podkreślił on osiągnięcia chemii w okresie planu 6-letniego. Porównanie tego co zrobiono z tym co zaplanowano ujawnia, że przemysł chemiczny w dalszym ciągu wykazuje jeszcze dużo braków. Za mało uwagi poświęca się zagadnieniu koksochemii. Produkcja przemysłu koksochemicznego jest u nas nie wykorzystana, albo wykorzystana w bardzo małym stopniu, a przecież jest to olbrzymie źródło surowców. Przemysł barwnikarski, charakteryzujący się jedną z najsłabszych produkcji, powinien tę bazę surowcową wykorzystać w jak najszerszym zakresie. Dalej — zbyt mało uwagi poświęca się środkom pomocniczym. Nie wykorzystano w pełni praktyk zagranicznych. Możliwości są duże i dlatego trzeba praktyki planować w znacznie szerszym zakresie niż dotychczas.

W dalszym ciągu zostały wygłoszone następujące referaty programowe:

1. Prof. dr E. Trepił pt. „**Wkład nauki polskiej w światowy rozwój przemysłu barwników i półproduktów**”. Referent omawiał prace poszczególnych uczonych polskich, jak np. prof. prof. Kostaneckiego, Natansona, Dziewońskiego, Turskiego i innych, wskazując na wpływ tych badań na ogólny rozwój postępu w przemyśle barwnikarskim.

2. Prof. dr Wojtkiewicz pt. „**Tendencje rozwojowe w światowym przemyśle barwników i półproduktów**”. Przedstawiono stan przemysłu barwnikarskiego w okresie przed I wojną światową, w okresie międzywojennym i obecnie. Omawiając nowe problemy barwnikarskie, wskazując na nowe produkcje uruchomione lub uruchamiane obecnie za granicą i porównując je ze stanem sprzed kilkunastu lat, referent uwpoklił stały wzrost postępu technicznego i wskazał drogi rozwojowe przemysłu barwnikarskiego, zarysowując się za granicą. Jednocześnie, omawiając tendencje rozwojowe, referent przedstawił obecną sytuację w krajowym przemyśle barwnikarskim i wskazał kierunki rozwoju tego przemysłu.

3. Mgr A. Lacha pt. „**Dorobek przemysłu barwnikarskiego w okresie 10-ciolecia**”. W referacie omówiono ogólne znaczenie przemysłu barwników na tle przemysłu chemicznego, porównując rozwój tego przemysłu i podając dane odnośnie ogólnej produkcji barwników na świecie. Przedstawiając stan

tego przemysłu przed I wojną światową i w okresie międzywojennym, referent wymienił zakłady produkcyjne istniejące w Polsce w tym okresie oraz nazwiska ludzi zasłużonych na polu barwnikarstwa. Poruszył dalej sprawę zniszczeń wywołanych przez II wojnę światową i trudności związanych z odbudową. Przechodząc do planu 6-letniego wykazał obecny stan wykonania, szeroko omawiając tolerowane dotąd błędy i niedociągnięcia. W końcu omówił również osiągnięcia techniczne w przemyśle barwników i analizując trudności podał podstawy do dyskusji nad nowym planem.

4. Mgr inż. M. Wnęka pt. „**Surowce koksochemiczne dla przemysłu barwników i półproduktów**”. Omawiając rozwój przemysłu koksochemicznego referent podkreślił nową rolę tego przemysłu w chwili obecnej. Koksochemia może i powinna stać się niezmiernie bogatym źródłem surowców dla przemysłu barwników. Referent zwrócił uwagę na stosunkowo małe wykorzystanie produktów koksochemii. Przyczyną tego w dużej mierze jest niedostateczna ich czystość. Ta sprawa w chwili obecnej uległa i nadal będzie ulegać znacznej poprawie. Należy jednak wprowadzać nowe metody produkcji, jak np. mechanizacja procesów wytwarzania, stała dążność do procesów ciągłych, coraz szersze wprowadzanie chemii fizycznej do technologii itp. Omawiając poszczególne produkty i możliwości ich wykorzystania, inż. Wnek zakończył referat teząmi do dyskusji.

5. Dr E. Lasockiego i mgr inż. J. Mielickiego pt. „**Baza półproduktów barwnikarskich do planów długofalowych**”. Referat wygłosił inż. Mielicki. Zreferowano w nim zagadnienie półproduktów, po czym omówiono konkretnie potrzeby w tej dziedzinie w ciągu planu 5-letniego i następnych. Dużą uwagę zwrócono na surowce koksochemiczne. Omawiając półprodukty, podkreślono trudności aparaturowe i nowe urządzenia, wprowadzone do przemysłu barwnikarskiego w okresie 10-lecia. W dalszym ciągu, podsumowując osiągnięcia 10-lecia w dziedzinie półproduktów, wytyczono drogi dla dalszego rozwoju, zwracając dużą uwagę na automatyzację procesów i procesy ciągłe. W zakończeniu referatu podano wszystkie zagadnienia w formie konkretnych wniosków końcowych.

6. Mgr inż. R. Tworosa pt. „**Stan i potrzeby aparatury w przemyśle barwników i półproduktów**”. Referent rozpoczął od omówienia stanu aparatury w przemyśle barwnikarskim w chwili zakończenia II wojny światowej. Dalej omawia osiągnięcia 10-lecia, wskazując na liczne usterki istniejące od tej pory. Braki w aparaturze emaliowanej, kontrolno-pomiarowej, armaturze stanowią wielką troskę chemików barwnikarzy i są przyczyną wielu kłopotów. Referent wskazuje na nowe urządzenia wprowadzone w ostatnim okresie i kończy wnioskami zmierzającymi do poprawy obecnego stanu aparatury w przemyśle barwnikarskim.

7. Inż. Cz. Gardy i innych pt. „**Zagadnienie postępu w stosowaniu barwników w przemysłach różnych**”. Referent przedstawił osiągnięcia w stosowaniu barwników w przemyśle skórzanym, papierniczym, przetworów papierowych i materiałów biurowych, drzewnym, tworzyw sztucznych, gumowym, farb i lakierów, poligraficznym, spożywczym, kosmetycznym oraz w drobnym przemyśle ludowym. Poza tym zostały nakreślone potrzeby wymienionych przemysłów, zaspokojenia których oczekuje się od przemysłu barwników. Duże trudności w zaspokojeniu potrzeb istnieją na odcinku pigmentów używanych do wyrobu lakierów oraz farb graficznych i innych.

8. Mgr inż. W. Andersa i mgr inż. Fr. Kacprzaka pt. „**Nowe konieczne produkcje w planie 5-letnim**”. Referował mgr inż. Anders, doświadczony syntetyk przemysłu barwnikarskiego. Na tle produkcji światowej i udziału w niej poszczególnych grup wykazano stosunek procentowy, w jakim przemysł kra-

joy powinny produkować barwniki. W każdej grupie wyliczono brakujące marki i nakreślano możliwości realizacji ich w planie 5-letnim. Referat stanowi nie tylko wytyczną do planu 5-letniego, ale jednocześnie zapoznał zebranych użytkowników z możliwościami realizacji ich potrzeb. Materiały referatu znalazły przeło największe echo w późniejszej dyskusji.

9. Prof. inż. J. Majznera pt. „Postęp techniczny w dziedzinie stosowania barwników”. Referat zaopatrzone był głębokim wstępem, w którym omówiono wkład polskich kolorystów w rozwój światowej kolorystyki, a następnie scharakteryzowano kolejno grupami barwników postęp techniczny w zakresie stosowania barwników przez przemysł włókienniczy. Referent scharakteryzował nowości kolorystyczne w postaci nowych barwników, jakie przemysł światowy corocznie dostarcza swoim użytkownikom. Z tego przeglądu nie trudno jest wywnioskować, jak duże zadania ma do spełnienia krajowy przemysł barwnikarski, aby mógł dorównać krajom produkującym. W zakończeniu mówca nawiązał do harmonijnej współpracy kolorystów jako użytkowników z syntetykami, twórcami polskiego barwnikarstwa.

Wszystkie referaty zostały wydane przez Zarząd Główny SNTIPChem w formie skryptu i stanowią ciekawy, a zarazem i cenny materiał dla tych, którzy interesują się zagadnieniem barwników zarówno od strony produkcyjnej, jak i ich stosowania.

Po referatach przystąpiono do dyskusji. Głos zabierało 20 dyskutantów.

Zagadnienia poruszane w dyskusji odnosiły się najczęściej do bolączek i niedociągnięć w samym przemyśle barwników. Naświetlali je mówcy: Tomasz Budzisz, Stanisław Domański, August Dobrowolski, Witold Gumułka, Jerzy Lewandowski, Władysław Lisiecki, Jan Łukoś, Bogusław Niewieczera, Bogdan Osiński i Zdzisław Piotrowski.

Przedyskutowano stan potrzeb na odcinku prac projektowanych, badawczych i wdrażania do produkcji nowych barwników. Ze szczególną wyrazistością podkreślano niedostateczne wyposażenie w aparaturę Instytutu Barwników i Półproduktów oraz zakładów produkcyjnych.

Inni dyskutanci omawiali potrzeby przemysłu włókienniczego w odniesieniu do barwników a także środków pomocniczych. Często bowiem bywa tak, że nawet dobry barwnik nie może być właściwie wykorzystany z braku środków pomocniczych, których zagadnienie jest w kraju wyraźnie zaniedbane. Produkcję środków pomocniczych podejmą w kraju różne przemysły bez ustalonego z góry planu.

Przykłady zaniedbania na tym odcinku przytaczali: Mieczysław Orzeł, Stefan Fulde, Antoni Kołodziejski i inni. Pozostali dyskutanci poświęcali swoje przemówienia sprawom kształcenia kadr, wykorzystania ich i opieki nad nimi.

Zagadnienie gospodarowania kadrami zostało naświetlone z całą wyrazistością przez prof. Trepek. Kształceniu kadr i stanowi ich w przemyśle poświęcili również swoje uwagi: Wincenty Wojtkiewicz, Zdzisław Piotrowski, Władysław Lisiecki, Witold Gumułka i August Dobrowolski.

Reasumując należy stwierdzić, że w dyskusji poruszono różne bolączki i niedociągnięcia w przemyśle barwników.

Podsumowania dyskusji dokonał Dyr. mgr inż. Miernik Stanisław. Wyraził on uznanie pracownikom przemysłu barwników i półproduktów, którzy poprowadzili ten przemysł przez pierwsze dziesięciolecie Polski Ludowej i podkreślił troskę resortu o rozwój przemysłu barwników, który by nie tylko zaspokajał potrzeby rynku krajowego, ale pozwalał również na eksport.

Barwniki bowiem należą do wyrobów przemysłowych o największym uszlachetnieniu i mają zabezpieczoną bazę surowcową w rozwijającym się przemyśle koksochemicznym.

Na zakończenie prof. inż. Józef Majzner odczytał wnioski końcowe i postanowienia konferencji, które podajemy poniżej.

W okresie 10 lat istnienia Polski Ludowej krajowy przemysł barwników i półproduktów może poszczycić się poważnymi osiągnięciami.

Produkcja wzrosła ilościowo trzykrotnie w porównaniu do okresu przedwojennego, asortyment barwników wzrósł do ok. 200 typów, uruchomiono produkcję szeregu nowych szlachetnych barwników z grupy światłotrwałych, trójfenylometanowych, naftoli, pigmentów i innych. Za duży sukces należy uważać rozpoczęcie na skalę techniczną trudnej produkcji barwników kadziowych. Wzrosła poważnie baza surowcowa przez rozwinięcie produkcji takich półproduktów jak: fenol, betanaftol, kwas betaoksynaftoesowy, pochodne chlo-

rowe, nitrowe i inne. Uległa również poprawie jakość barwników, wzrosła wydajność pracy i zdolność produkcyjna urządzeń.

Polepszyły się poważnie możliwości dalszego rozwoju przemysłu przez zorganizowanie Instytutu Barwników i Półproduktów oraz Biura Projektów.

W warunkach ciężkiej walki o wykonanie planów produkcyjnych i postęp techniczny wyrosły nowe kadry inżynierów i techników.

Mimo tych wszystkich osiągnięć przemysł barwników nie wykonał wszystkich zadań ambitnego planu 6-letniego, nie osiągnął poziomu technicznego krajów produkujących technicznie, nie zabezpieczył dalszego rozwoju barwników odpowiednią produkcją półproduktów i nie nadąza za rosnącymi wciąż potrzebami i wymaganiami odbiorców krajowych i eksportu.

Krajowy przemysł zmuszony jest importować ok. 15% swego zapotrzebowania, przy czym importem objęte są barwniki szlachetne o wysokich cenach. Również i dla produkowanych w kraju barwników sprowadza się znaczne ilości półproduktów niewytwarzanych w kraju, względnie produkowanych w niedostatecznych ilościach. Produkowane barwniki nie zadowalają często odbiorców również co do jakości, a szczególnie ze względu na niedostateczny przemiał, słabą rozpuszczalność i niejednakową koncentrację. Zbyt powolny rozwój ilościowy przemysłu barwników, a szczególnie półproduktów pociąga za sobą niedostateczne wykorzystywanie rosnącej ilościowo bazy produktów koksochemicznych. Z drugiej strony, przemysł koksochemiczny, nie znajdując dostatecznych bodźców ze strony przemysłu organicznego, słabo rozwija nowe produkty ze smoły węglowej, nie spodziewając się dla nich zastosowania.

Przemysł barwników i półproduktów w okresie planu 6-letniego cierpiał na brak materiałów i aparatury, a szczególnie armatury. Szczególnie dotkliwie braki materiałów do budowy aparatury były w tworzywach kwaso-, lugo- i ognioodpornych. Zbyt późno zorganizowano został Instytut Barwników i Półproduktów i do dziś nie jest dostatecznie wyposażony w aparaturę laboratoryjną i półtechniczną.

Poważną przeszkodą w pracy Instytutu jest niewłaściwy system plac. Również Biuro Projektów dla Przemysłu Barwników i Półproduktów zostało dopiero w roku bieżącym wydzielone, przy czym przy reorganizacji Biprochemu wyszło ono ze zmniejszonym stanem posiadania.

Zebrani na I ogólnokrajowej naradzie, poświęconej zagadnieniom postępu technicznego w przemyśle barwników i półproduktów — pracownicy uczelni wyższych, instytutów, biur projektów, przemysłu barwnikarskiego i przemysłów użytkujących barwniki stwierdzają, że przemysł barwników i półproduktów jest przemysłem kluczowym, o wielkim znaczeniu ekonomicznym dla kraju i opierającym się na potężnej krajowej bazie węglopochodnych. Przemysł ten posiada olbrzymie możliwości rozwojowe i powinien być otoczony przez Państwo troskliwą opieką.

Dla dalszego rozwoju przemysłu barwników i półproduktów konieczne jest zrealizowanie następujących wniosków:

I. W zakresie rozwoju przemysłu barwników i półproduktów w następnych 10 latach:

1. Zwiększyć asortyment i tonaż istniejących grup barwników:

- a) światłotrwałych — 3-4-krotnie tonaż i 2-3 razy asortyment,
- b) kadziowych — 6-krotnie tonaż i 4-krotnie asortyment,
- c) naftoelanowych — 3-krotnie tonaż i 2-3-krotnie asortyment,
- d) trójfenylometanowych i pokrewnych (kwasowych i zasadowych) — 3-krotnie tonaż i 2-krotnie asortyment,
- e) pigmentów — 5-krotnie tonaż i 2-krotnie asortyment, oraz pozostałych grup barwników stosownie do potrzeb odbiorców.

2. Uruchomić produkcję nowych grup barwników, jak:

- a) kwasowych alizarynowych i metalokompleksowych,
- b) rapidogenów i ewent. neutrogenów,
- c) indygosoli,
- d) pigmentów ftalocyjaninowych oraz pigmentów do barwienia tworzyw sztucznych, gumy, włókien syntetycznych i wiskozy w masie oraz do nowoczesnego drukowania tkanin.

W końcu I pięcioletki krajowa produkcja barwników winna wynosić 8500 t, a w końcu następnej około 12000 t. Produkcja ta zaspokoić będzie mogła również potrzeby innych krajów demokracji ludowej, które nie mając tak korzystnych

warunków rozwoju jak nasz kraj nie będą rozwijały u siebie całego szeregu grup barwników.

3. Wykorzystać i możliwie najlepiej zagospodarować bazę produktów węglpochodnych przez rozwinięcie produkcji odpowiednich półproduktów i barwników. W tym celu konieczne jest:

a) wydzielenie grupy pracowników Instytutu Barwników i Półproduktów w celu przestudiowania realnych u nas zastosowań przemysłowych dla nieużywanych dotąd węglpochodnych w rodzaju: acenaftonu, karbazolu, fenantrenu itp.,

b) określenie przypuszczalnego zapotrzebowania tonażu i warunków technicznych dla powyższych węglpochodnych,

c) nawiązanie ścisłej współpracy przemysłu organicznego z koksochemicznym.

4. Uruchomić w ramach przemysłu chemicznego produkcję niektórych środków pomocniczych dla przemysłu włókienniczego, jak: środków bielących optycznie, dyspergujących, egalizujących, stabilizujących, ożywiających itp.

5. Dla zabezpieczenia wyżej wymienionej produkcji barwników konieczne jest:

a) rozwinięcie odpowiedniej bazy półproduktów dla obecnej i przyszłej produkcji barwników,

b) utrzymanie i rozwijanie produkcji barwników w istniejących zakładach, a m. in. w Pabianicach,

c) wybudowanie nowej fabryki barwników i półproduktów, która by w końcu drugiej pięcioletki osiągnęła potencjał około 4000 t barwników i 20 000 t półproduktów.

W związku z tym konieczne jest przyznanie przemysłowi barwników i półproduktów potrzebnych środków finansowych i materiałowych.

II. W zakresie podniesienia poziomu technicznego istniejącej produkcji

1. Należy w pełni wykorzystać możliwości produkcyjne istniejącej aparatury do produkcji nowych barwników i półproduktów, dążąc jednocześnie do poprawy jakości produktów, a zwłaszcza dyspersji i standaryzacji barwników, do poprawy wydajności surowcowej, poprawy stanu bhp, obniżenia kosztów wytwarzania i poprawy innych wskaźników techniczno-ekonomicznych.

Ważną rolę w realizacji tych zadań winny odegrać nowo zorganizowane zakładowe laboratoria interwencyjne oraz laboratoria oddziałowe. Należy rozwijać dalej ruch racjonalizatorski, a zwłaszcza brygady racjonalizatorskie.

2. Wycofywać stopniowo z użycia przestarzałe i kosztowne lub niebezpieczne dla obsługi metody technologiczne, przechodząc na metody usprawnione i ciągłe.

Prace w tym zakresie winien wykonać Instytut Barwników i Półproduktów, oddzielony od większości prac interwencyjnych w przemyśle. Należy również lepiej niż dotychczas wykorzystywać możliwości pomocy naukowej i technicznej z zagranicy.

3. Dążyć do szybszego zmodernizowania istniejącej aparatury produkcyjnej, a mianowicie: normalizacji podstawowych aparatów, maszyn i armatury, przejścia na odporne tworzywa, hermetyzację aparatury, wyposażenia w aparaturę kontrolno-pomiarową, zmechanizowania ładowania i opróżniania aparatów, stosowania typów aparatów bardziej wydajnych itp.

Ze względu na ważność i zakres zagadnień Konferencja proponuje, aby w tej sprawie zorganizować przy udziale hutnictwa i przemysłu maszynowego specjalną konferencję, na której przedyskutowanoby szczegółowo i wytyczono drogi postępowania dla realizacji przedstawionych postulatów w jak najkrótszym czasie.

Niezależnie od tego konieczne jest:

a) zorganizowanie specjalnego ośrodka badań nad aparaturą i tworzywami dla przemysłu barwników i półproduktów,

b) wydzielenie kilku zakładów budowy aparatury i armatury specjalnie dla potrzeb przemysłu organicznego,

c) nawiązanie współpracy z przemysłem drobnym i spółdzielczym w zakresie produkcji aparatury półtechnicznej.

4. Poprawić zaopatrzenie zakładów produkcyjnych w urządzenia techniczne i części zamienne, w aparaturę kontrolno-pomiarową, w surowce krajowe i importowane oraz w energię, a zwłaszcza w parę wysoko-prężną i gaz.

5. Wykorzystać lepiej posiadaną ilość barwników indywidualnych do wytwarzania nowych mieszanek, zwłaszcza na skórę i półwełnę.

III. W zakresie prac badawczych i projektowania

1. Wzmocnić Instytut Barwników i Półproduktów przez:

a) wybudowanie w okresie 2—3 lat w Łodzi nowego oddziału Instytutu, obliczonego co najmniej na 300 pracowników naukowych i wyposażonego w nowoczesne środki naukowe i techniczne, a zwłaszcza w możliwie kompletną literaturę powojenną,

b) wybudowanie obok łódzkiego oddziału Instytutu pomieszczeń dla zgierskiego oddziału Biprobaru,

c) uznanie powyższych inwestycji za priorytetowe, zapewniając im pełne pokrycie w nakładach, materiałach i wykończeniach,

d) złagodzenie przepisów, dotyczących przygotowania i zatwierdzania dokumentacji inwestycyjnej przez usunięcie z projektów nieistotnych dla wykonawcy opracowań oraz rozszerzenie kompetencji zakładów i CZ odnośnie zatwierdzania dokumentacji.

2. Przestrzegać i umożliwiać prawidłową kolejność prac badawczo-projektowych, to znaczy: studium literaturowe, wstępna analiza ekonomiczna nowych barwników wraz z odpowiednimi półproduktami, badania laboratoryjne, opracowanie półtechniczne, dokumentacja technologiczna i projektowanie — przez realne planowanie terminów poszczególnych etapów, dobre ich przygotowanie i sprawną realizację.

3. Rozszerzyć współpracę z uczelniami wyższymi przez:

a) wymianę i uzgadnianie tematyki prac badawczych Instytutu Barwników i Półproduktów oraz katedr i placówek naukowych, zajmujących się zagadnieniami barwników i półproduktów,

b) uzgadnianie programów nauczania w szkołach wyższych z potrzebami przemysłu,

c) wciągnięcie szkolnictwa wyższego do opieki naukowej nad pracownikami przemysłu, polegającej na informowaniu o postępach nauki, rozwiązywaniu aktualnych problemów przemysłowych itp.,

d) zaopatrywanie szkół wyższych i placówek naukowych w surowce niezbędne do prowadzenia uzgodnionych prac badawczych.

4. Wystąpić do Ministra Szkolnictwa Wyższego z wnioskiem o budowę i urządzenie hali technologicznej na Wydziale Chemicznym P. Ł., niezbędnej dla prac, związanych z postępowaniem w przemyśle barwników i półproduktów.

5. Zlecić Komisji powołanej zarządzeniem Ministrów Przemysłu Lekkiego i Przemysłu Chemicznego ustalenie zasad i form współpracy między placówkami naukowymi i zakładami produkcyjnymi obu przemysłów oraz współpracę tę realizować.

6. Należy zwrócić się do Zarządu Głównego Stowarzyszenia Nauk.-Techn. Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego o ewentualne powołanie do życia sekcji barwnikarsko-kolorystycznej, do której będą mogli należeć zarówno chemicy-barwnikarze, jak i włókiennicy-kolorysty. Sekcja powinna być zorganizowana na terenie Łodzi.

Miedzy innymi organizowałaby ona odczyty branżowe, zapoznając ogół techników z nowościami w kolorystyce i postępowaniem technicznym w przemyśle barwników.

Pełne urzeczywistnienie powyższych wniosków podniesie poziom techniczny przemysłu barwników i półproduktów, przyczyni się do podniesienia potencjału przemysłowego Polski Ludowej, wzmocnienia podstaw ustroju socjalistycznego i ostatecznego zwycięstwa w walce o pokój i lepsze, wspólnie jutro.

F. Kacprzak

PRZEMYSŁ CHEMICZNY W IV KWARTALE 1955 R.

Wyniki pracy przemysłu chemicznego w IV półroczu br. były zadowalające.

Plan produkcji globalnej i towarowej został wykonany w 106%. Uzyskano wzrost wydajności pracy o 5,7% wyższy niż zakładał plan roczny, wygospodarowano ponadplanowe oszczędności w wysokości z górą 36 mil. zł.

Przemysł pracował w I półroczu lepiej i bardziej rytmicznie niż w roku ubiegłym i dzięki temu osiągnięto wzrost produkcji o 20% w stosunku do II półrocza 1954 r.

Zadowalająco przebiegała również realizacja planu w zakresie produkcji podstawowych asortymentów. Wykonano z nadwyżką plany produkcji kwasu siarkowego, nawozów fosforowych i azotowych, karbidu, sody kalcynowanej, sadzy, garbników, wyrobów lakierniczych, wyrobów z tworzyw sztucznych, jedwabiu, włókien ciętych, farmaceutyków i całego szeregu innych produktów.

Już jednak w I półroczu zaczęły się zarysowywać niedociągnięcia w realizacji innych odcinków planu, a w pierwszym rzędzie planu inwestycyjnego i planu postępu technicznego.

Realizacja inwestycji przebiegała z opóźnieniem średnio jednomiesięcznym. Dopiero pod koniec lipca wykorzystano 50% finansowych limitów inwestycyjnych.

W zakresie planu postępu technicznego nie zrealizowano zadań poprawy jakości nawozów azotowych i fosforowych.

Nie osiągnięto założonej planem poprawy wydajności procesów, zbyt mało przywiązywano wagi do zagadnienia mechanizacji i automatyzacji produkcji.

W wyniku tych niedociągnięć nadwyżki produkcyjne w nawozach liczonych w masie towarowej były większe niż w przeliczeniu na czyste składniki, zużyte zostały w wielu przemysłach normatywy zapasów surowcowych, poważnie zagrożone zostało wykonanie planu w III i IV kwartale w zakresie szeregu obiektów uzależnionych od terminowego ukończenia inwestycji.

III kwartał jest dla przemysłu chemicznego rokrocznie ciężkim okresem. Wysoka temperatura nie sprzyja wydajności w procesach wymagających chłodzenia, obniża wydajność pracy, a nasilenie urlopów ma również w tym wypadku swoje znaczenie.

W III kwartale prowadzi się największą ilość prac remontowych. Te coroczne trudności zostały pogłębione przez niedociągnięcia I półroczu w zakresie realizacji inwestycji i planu postępu technicznego.

W wyniku takiego stanu rzeczy przemysł chemiczny nie utrzymał w III kwartale poziomu mobilizacji, jaki cechował go w I półroczu. Pomimo wykonania narodowego planu gospodarczego w cyfrach globalnych z niewielką nadwyżką, produkcja przemysłowa obniżyła się w lipcu i sierpniu w stosunku do czerwca br.

Asortymentowe wykonanie planu uległo wyraźnemu pogorszeniu: około 35% podstawowych asortymentów zostało niewykonane, a wśród nich znalazły się takie pozycje jak nawozy azotowe, azotox, metanol, wyroby lakiernicze, olejne i in.

Należy stwierdzić, że w zakresie produkcji wielu podstawowych asortymentów przemysł chemiczny zaprzepaścił dorobek I półroczu i wszedł w IV kwartał z deficytem, którego usunięcie będzie trudne, a czasem może nawet niemożliwe.

Do zakończenia roku 1955 pozostaje niewiele czasu, co zdecydowanie jednak o wynikach pracy przemysłu w br. Dotychczasowa realizacja zadań wykazuje, że w skali rocznej nie jest zagrożone wykonanie zadań w ogólnych wskaźnikach. Istnieją natomiast zaległości w asortymentowym wykonaniu planu, w realizacji inwestycji, w zakresie opanowywania nowych technologii w podwyższaniu jakości wyrobów i usprawnieniu pracy istniejących urządzeń.

Na te odcinki należy zatem w pierwszym rzędzie zwrócić uwagę przemysłu, zmobilizować załogi, personel inż.-techniczny do zwiększenia wysiłków dla nadrobienia niedociągnięć i pokrycia zaległości bardziej intensywną i ofiarną pracą.

Zadania przemysłu w IV kwartale zostały szczegółowo omówione na naradzie aktywu Ministerstwa Przemysłu Chemicznego, która odbyła się w roku bieżącym w gmachu Zarządu Głównego Związku Zawodowego Pracowników Przemysłu Chemicznego w Stalinogrodzie.

Narada wskazała najbardziej zagrożone odcinki, wytyczyła kierunki, postawiła przed aktywnym przemysłem chemicznym szereg zadań, z których najważniejsze są następujące:

1. Wyrównanie niedoborów w produkcji azotowej, przede wszystkim w nawozach, przez pełne wykorzystanie zainstalowanych mocy produkcyjnych, terminowe wdrażanie do ruchu nowych zdolności produkcyjnych uzyskanych w wyniku inwestycji i najważniejsze przez zwiększenie wydajności azotowej.

Jak wielkie są nasze zaniedbania w zakresie uzyskiwania właściwej wydajności ilustruje fakt, że przy spodziewanym przekroczeniu produkcji amoniaku o około 1500 t. oraz azotniaku o 6000 t. zagraża Ministerstwu niewykonanie planu w azocie związanym w ilości około 1000 t.

2. Terminowe ukończenie i sprawne przeprowadzenie ruchu nowych urządzeń uruchomionych w czasie od września do grudnia br., a w szczególności chloru i sody kaustycznej w Oświęcimiu, nowego ciągu amoniaku i bezwodnika kwasu ftalowego w Kędzierzynie, sodu metalicznego w CZP Nieorganicznego, nowego oddziału metanolu i szeregu innych.

3. Opanowanie technologii prowadzenia procesów ciągłego chlorowania i kondensacji azotoxu, produkcji wysokogatun-

kowych pigmentów organicznych, niektórych barwników trójfenylometanowych i kadziowych, technologii prażenia niskogatunkowych piryków w piecu fluidyzacyjnym itd.

4. Obniżenie surowców w szczególności w przemysłach kwasu siarkowego, włókien sztucznych, syntezy w przemyśle solnym i gumowym.

5. Podwyższenie jakości produkowanych wyrobów.

Pełna i prawidłowa realizacja planów techniczno-przemysłowo-finansowych zależy jest od załóg robotniczych.

Można wymagać od załóg wielkiego wysiłku, jeżeli stworzy się właściwe warunki bezpieczeństwa i higieny pracy. Na przestrzeni lat 1954-55 stan bezpieczeństwa i higieny pracy w przemyśle chemicznym uległ poprawie przede wszystkim dzięki większemu zainteresowaniu zagadnieniami bhp personelu kierowniczego naszych centralnych zarządów i zakładów.

Konferencja stalinogrodzka wykazała jednak, że tutaj również pozostaje wiele do usprawnienia i poprawienia.

W IV kwartale należy zrealizować wszystkie zaległe inwestycje z zakresu bhp, wyeliminować ostatecznie z pracy w trudnych i fabrycznych warunkach kobiety i młodocianych, obsadzić komórki bhp w zakładach i biurach projektów pracowników o właściwych kwalifikacjach zawodowych.

Przemysł wypracował metody mobilizacji w sprawie większej produkcji, w sprawie lepszych wskaźników ekonomicznych. Metody te właściwie zastosowane w IV kwartale zabezpieczą pełną realizację planu br. Do metod tych należą:

a) Opanowywanie trudności technologicznych w drodze kolektywnej współpracy zakładów i instytutów.

Z dużym powodzeniem stosowany jest system powoływania zespołów roboczych z pracowników zakładów i instytutu, które mają opracować konkretne zadania w zakresie opanowania i usprawnienia produkcji. Zespoły takie doprowadziły do należytego uregulowania procesu technologicznego w produkcji sody w Krakowskich Zakładach Sodowych, dały poważną obniżkę zużycia surowców przy produkcji formaliny w Rokicie, doprowadziły do zwiększenia wydajności penicyliny w Tarchominie o prawie 100%.

b) W pełni wykorzystane zdolności produkcyjne.

Poważne efekty osiągają załogi przez wykorzystanie wolnych urządzeń produkcyjnych dla produkcji artykułów atrakcyjnych. Zakłady Przemysłowe „Boruta” produkują więc atrakcyjne półfabrykaty barwnikarskie, Zarząd Przemysłu Tworzyw Sztucznych uruchomił produkcję obrusów igielitowych w niewykorzystanych pomieszczeniach wytwórni „Kazent”.

CZP Nieorganicznego uruchomił na niewykorzystanej aparaturze produkcję mikronawozu borowego.

c) Skrócenie czasokresów remontów maszyn i urządzeń przy pełnym zabezpieczeniu wykonawstwa rzeczowego.

Poważne rezerwy kryją się ciągle jeszcze w czasokresach przeprowadzenia remontów kapitalnych. Przemysł syntezy ograniczył w tym roku remont kapitalny oddziału amoniaku z miesiąca do 20 dni. Remont generatorów w Tarnowie został skrócony z 2 miesięcy do miesiąca w oparciu o doświadczenia w tym zakresie ZPA w Chorzowie.

Oto kilka przykładów właściwych sposobów mobilizacji dających pełnowartościowe efekty ekonomiczne.

Mobilizacja w IV kw. ma za zadanie również przygotowanie przemysłu do zimy. W roku 1954 mobilizacja taka była i dała efekty.

W I kw. przemysł był przygotowany należycie do trudnego okresu zimowego. Plan został wykonany z nadwyżką i osiągnięto progresję w stosunku do IV kw. ub. roku około 30%, a w stosunku do I kw. 54 r. około 20%.

Przegląd zadań i metod, przy pomocy których te zadania powinny zostać wykonane, wskazują, że najważniejsze obowiązki i największą odpowiedzialność za realizację zadań w IV kw. spoczywa na inżynierach i technikach nowego przemysłu. Mobilizacja wokół realizacji planu rocznego na każdym odcinku pracy idzie zarówno po linii administracyjnej jak społecznej.

Nie można z akcji tej wyeliminować organizacji technicznych. Powinny w niej wziąć udział jako awangarda przykładowa koła NOT, tymbardziej, że zaniedbania i niedociągnięcia IV kwartału wypływają ze słabego stanu techniki w naszych zakładach. Kolektywny wysiłek inżynierów i techników, administracji i całego aktywu związków zawodowych musi dać spodziewany wynik — pełną realizację zadań narodowego planu gospodarczego na rok 1955 przez przemysł chemiczny we wszystkich wskaźnikach, musi przygotować nasz przemysł do dobrego startu w nowej pięcioletce.

Z. G.

Kronika zagraniczna

Przemysł naftowy ZSRR

Wydobycie ropy naftowej w Związku Radzieckim w ostatnich latach uległo znacznemu zwiększeniu. W r. 1954 wyniosło ono 58 mln t, w roku bieżącym przewiduje się ponowne zwiększenie wydobycia do 70 mln t. Coraz większy udział w ogólnej produkcji mają nowo utworzone okręgi naftowe, wśród których najważniejsze miejsce zajmuje tzw. „drugie Baku”. Okręg ten, leżący w rejonie Ufy, dostarczał do r. 1940 tylko 3,72 mln t, co stanowiło około 12% całkowitego ówczesnego wydobycia. W r. 1950 wydobycie okręgu wzrosło do 13,4 mln t, a tym samym udział w ogólnym wydobyciu — do 36%. W r. 1954 wydobycie ropy naftowej w tym okręgu wyniosło już 60% ogólnego (34,9 mln t). W pierwszych czterech miesiącach br. dokonano w okręgu „drugiego Baku” 19 nowych wierceń, które okazały się zapewne skuteczne (brak jeszcze bliższych danych). W okresie tym (styczeń-kwiecień 1955) zwiększenie wydobycia ropy naftowej w porównaniu z odpowiednim okresem ub. r. wynosi 44,3% oraz 54,4% w dwóch leżących w tym okręgu kombinatach. Jednocześnie zmniejszył się znacznie udział starego okręgu naftowego w Baku w całkowitym krajowym wydobyciu ropy naftowej. Spadek ten byłby większy, gdyby nie wiercenia podwodne przeprowadzane pod morzem Kaspijskim, które rozpoczęto, gdy wiercenia lądowe poczęły wskazywać na wyczerpywanie się wyższych pokładów. W chwili obecnej udział ropy naftowej z wierceń podwodnych stanowi 0,25 wydobycia ropy naftowej w tym okręgu, tj. w ciągu ostatnich czterech lat wzrósł 2,5-krotnie. Wg doniesień prasy radzieckiej prowadzi się obecnie próby dalszego rozszerzenia zagłębia podmorskiego.

Rozwój węgierskiego przemysłu chemicznego

Rok 1954 był ostatnim rokiem węgierskiego planu pięcioletniego. W okresie tego pięcioletnia rozbudował się zwłaszcza bardzo węgierski przemysł chemiczny znacznie zwiększając swą produkcję. W porównaniu z r. 1938 cała produkcja przemysłowa węgierska wzrosła na początku planu 5-letniego do 137,5%, pod koniec zaś planu osiągnęła 359,2%. Rząd węgierski darzy przemysł chemiczny specjalną opieką. Powstał cały szereg nowych fabryk, przede wszystkim zakłady produkujące nawozy sztuczne, sztuczne włókna, barwniki anilino-we, sodę żrącą i farmaceutyki. W kwietniu br. rozpoczął produkcję wielki kombinat chemiczny produkujący nawozy sztuczne. Przewiduje się, że zakłady te będą dostarczały więcej nawozów sztucznych, niż dostarczał dotychczas cały przemysł węgierski. Poniższe zestawienie podaje dane dla ważniejszych produktów węgierskiego przemysłu chemicznego:

Produkcja w tys. ton

	r. 1950	r. 1953	r. 1954
Węgiel	13 300	21 300	22 000
Ropa naftowa	530	—	1 194
Boksyt	650	—	831
Glin	—	30	32
Cement	800	1 100	1 000
Nawozy sztuczne azotowe	—	14,6	16
Różne nawozy mineralne	—	26,4	27,4

Produkcja chemiczna w Albanii

22 kwietnia br. uruchomiono tu nową fabrykę cementu w Viora. Jest to jeden z największych obiektów w albańskim planie pięcioletnim. W ramach przemysłowej pomocy Albania otrzymała od ZSRR cały szereg urządzeń stanowiących całkowite wyposażenie zakładów cementowych oraz zakładów przeróbki ropy naftowej i jej pochodnych. Wzrost uprzemysłowienia kraju i wzrost produkcji pociągnęły za sobą zwiększenie eksportu, głównie asfaltu i bituminu. Odpowiednio do wzrastającej podaży tych artykułów nawiązano stosunki handlowe z państwami zachodnimi na odbitej w r. 1954 w Genewie wschodnio-zachodniej konferencji handlowej. Produkcja asfaltu wyniosła w r. 1954 63 tys. t, w roku bieżącym przewiduje się jej wzrost do 80 tys. t. Dotychczas produkcja bituminu wyniosła 26 300 t, produkcję na r. 1955 szacuje się na 50 tys. t. W ramach obecnego planu pięcioletniego przewidziana jest budowa wielkich zakładów topienia (szmelcowanie) bituminu w miejscowości Selenice o rocznej zdolności produkcyjnej 80 tys. t. W Tiranie podpisano umowę między ZSRR a Albanią, na mocy której ZSRR zobowiązuje się do-

starczyć Albanii szereg urządzeń potrzebnych do wyposażenia górnictwa, przemysłu naftowego oraz przemysłowej przeróbki drewna. Przewiduje się kształcenie albańskich fachowców w ZSRR oraz pomoc fachowców radzieckich w albańskim przemyśle szklarskim.

Nowe zakłady chemiczne w Bułgarii

W najbliższym czasie zostanie rozpoczęta budowa fabryki do produkcji siarczanu miedziowego. Uruchomiona ma być także fabryka produkująca włókna sztuczne i siarczyny celulozy. W sierpniu r. 1954 ukończono budowę zakładów do produkcji sody im. Karola Marksa. Większość produkowanej przez nie sody kalcyonowanej przeznaczona jest na eksport. Głównymi odbiorcami są Grecja, Turcja i Indie, poza tym kraje demokracji ludowej. W marcu rb. podpisana została między Bułgarią a Jugosławią umowa o wzajemnej wymianie towarów. W ramach tej umowy Bułgaria importować ma z Jugosławii olej gazowy (10 tys. t), sodę żrącą (1 500 t), taninę (120 t), koncentraty pirytowe (10 tys. t), siarczyny celulozy (1 500 t) oraz chemikalia podstawowe. Eksport do Jugosławii ma obejmować rudy manganowe (4 tys. t), nawozy azotowe (3 500 t), kaolin (2 tys. t) oraz niewielkie ilości różnych chemikaliów i farmaceutyków.

Przemysł chemiczny w Jugosławii

Rząd Jugosławii kładzie ogromny nacisk na rozbudowę przemysłu krajowego w ogóle, a w szczególności na rozwój przemysłu chemicznego. W pierwszych latach powojennych wzrost produkcji był jeszcze bardzo niewielki. Ale już w r. 1952 wskaźnik produkcji wynosił 164 w porównaniu ze wskaźnikiem z r. 1939 przyjętym za 100. W r. 1953 osiągnął już 177, a w r. 1954 wzrósł o dalsze 24%. Ogólnie można więc powiedzieć, że produkcja chemiczna Jugosławii wzrosła w tym okresie prawie dwukrotnie. Najwyższy wzrost obserwuje się w produkcji kwasu siarkowego, chociaż produkcja ta wynosząca około 60 000 t w r. 1954 nie jest zbyt duża, jak na kraj liczący 18 mln ludności. W r. 1939 produkcja kwasu siarkowego wynosiła około 14 000 t. W latach powojennych nastąpił jej szybki wzrost, już w r. 1952 dwukrotnie przewyższała stan z r. 1939. W r. 1953 nastąpił wzrost o dalsze 8 000 t. Produkcja w r. 1954 przewyższała stan z roku poprzedniego o blisko 50%. Jeśli chodzi o produkcję sody, to w r. 1952 wzrosła ona o około 50% w porównaniu z r. 1939. Po dalszym niewielkim wzroście nastąpił w r. 1954 spadek produkcji. Podobnie jest z produkcją siarczanu miedziowego — wzrasta ona do r. 1953 i w r. 1954 spada prawie do stanu z lat przedwojennych. Wzrosła produkcja superfosfatu oraz sody żrącej. Znaczny spadek produkcji obserwuje się w przypadku karbidu. Mała produkcja nawozów sztucznych wskazuje na to, że rolnictwo w Jugosławii jest jeszcze bardzo zacofane.

Produkcja chemiczna w Jugosławii w t

	r 1939	r. 1952	r. 1953	r. 1954
Kwas siarkowy	14 100	32 272	40 275	59 950
Kwas azotowy	—	—	—	2 515
Soda	21 967	33 004	34 358	32 360
Soda żrąca	14 513	20 228	22 545	23 392
Saletra amonowa	—	—	—	3 398
Karbid	63 611*	39 684	41 346	39 734
Siarczan miedziowy	12 833	14 358	15 133	13 080
Superfosfat	72 770	69 717	93 713	120 605
Polichlorek winylu, proszek	—	1 972	2 400	3 045
Polichlorek winylu, tworzywo	—	824	1 168	2 158
Mydło (60% kwasów tłuszczowych)	11 668	21 224	21 068	25 506

*) wg „Jugopress” tylko 54 920.

Prawie wszystkie produkty są także eksportowane, nawet karbid, którego produkcja uległa bardzo znacznemu obniżeniu, eksportowany był w r. 1954 w ilości 10 tys. t; stanowi to połowę ilości eksportowanej w latach przedwojennych. Ważnym artykułem eksportowym jest także soda żrąca. Wywóz tych artykułów w r. 1954 uległ znacznemu zmniejszeniu w porównaniu z latami ubiegłymi (soda żrąca w r. 1953 — 13 337 t, w r. 1954 — 4 000 t; soda amoniakalna w r. 1953 — 6 848 t, w r. 1954 — około 4 000 t). Produkcja kwasu siarkowego nie pokrywa zapotrzebowania krajowego i część zakładów musi

(c. d. na III str. okł.)

VI. TECHNOLOGIA NIEORGANICZNA

VI. A. Kwasy, Zasady, Sole, Chemikalia

338 66.061.5:661.419.2 IChO
Crittenden E. D., Jr., Hixon A. N.) University of Pennsylvania, Philadelphia, Pa.): **Ekstrakcja chlorowodoru z wodnych roztworów**. „Extraction of hydrogen chloride from aqueous solutions”. Industr. Engng. Chem., t. 46, nr 2, luty 54, s. 265; A4, 9,5 str., 1 rys., 13 wyk., 9 tabl., 12 poz. bibl. — Podjęto próbę procesu stężenia rozcieńczonych roztworów wodnych kwasu solnego do stężenia handlowego przez ekstrakcję w układzie ciecz-ciecz. Spośród wielu zbadanych związków najlepszymi rozpuszczalnikami okazały się alifatyczne, jednowodorotlenowe alkohole, zawierające w cząsteczce od 5 do 9 atomów węgla. Otrzymano wykresy fazowe z liniami granicznymi dla pewnej liczby tych alkoholi z wodą i chlorowodorem, w temp. 25°C. Opisano przebieg procesu ekstrakcji przy stężeniu roztworów kwasu solnego. Stwierdzono, że odzyskiwanie rozpuszczalnika można prowadzić przez zetknięcie wzbogaconej w kwas frakcji z benzenem i następną destylację frakcjonowaną w celu rozdzielania dwóch rozpuszczalników. Badano wydajność natryskowej kolumny ekstrakcyjnej w procesie stężania roztworów kw. solnego w mieszaninie z pentanolem. Szacunkowa kalkulacja kosztów wskazuje na opłacalność metody.

339 661.242.2 IChO
Proces fluidyzacji w zastosowaniu do produkcji dwutlenku siarki z siarczku żelaza. „A fluidized process for the production of sulphur dioxide from iron sulphide”. Industr. Chemist, t. 30, nr 356, wrześ. 54, s. 424; A4, 3 str., 2 fot., 1 rys. — Opisano proces fluidyzacji piryty (FeS₂) lub pirotytu (Fe₇S₈) przy utlenianiu ich do dwutlenku siarki i tlenku żelaza oraz stosowaną aparaturę. Proces utleniania przebiega z wydajnością powyżej 99%. Przy utlenianiu pirotytu uzyskiwano gaz o zawartości 13% SO₂ i 0,2% SO₃, a przy utlenianiu piryty — 15% SO₂.

VI. B. Nawozy Sztuczne

340 631.85 IChO
Nowa fabryka superfosfatu potrójnego. „A new triple superphosphate plant”. Industr. Chemist, t. 30, nr 357, październ. 54, s. 488; A4, 3 str., 4 fot. — Opisano nową fabrykę superfosfatu potrójnego uruchomioną w 1954 w Bartow, Floryda (USA). Fabrykę wybudowano w pobliżu złóż fosforytowych. Przerób roczny 325.000 ton fosforytów. Fosforyty miele się i poddaje działaniu kwasu siarkowego. Jako produkt reakcji powstaje kwas fosforowy, w którym zawieszony jest gips. Gips odsadza się i klarowny roztwór kwasu fosforowego zagęszcza się w próżniowych aparatach wyparnych, wyłożonych gumą. Zagęszczony kwas fosforowy miesza się ze świeżym fosforytem. Produkt reakcji suszy się w przeciwwądowej suszarce obrotowej. Otrzymywany superfosfat zawiera 45 ÷ 48% P₂O₅.

VI. C. Woda

341 663.631.8 IChO
Pierrey S.: **Woda chemicznie czysta na drodze filtracji na zimno**. „L' eau chimiquement pure, par simple filtration à froid”. Chimie et Ind., t. 73, nr 3, marz. 55, s. 585; A4, 2 str., 3 fot. — Opis wymiennika jonowego, pracującego na złożu mieszanym. Regeneracja składników kwasem solnym i lugiem sodowym) po rozdzielaniu kationitu i anionitu. Otrzymana woda ma opór rzędu 10 milionów om-cm/cm² (odpowiada to 0,01 mg soli rozpuszcz./l); ilość krzemionki z 10 mg/l obniżona do 0,5; pH niezmienne (przy pomiarze w atmosferze azotu); woda nie zawiera CO₂.

342 663.63.067:628.16 IChO
Nowy sposób oczyszczania wody. Modyfikacja metody krzemianowej w Staines. „New water-treatment process. Modified silicate methode at Staines”. Chem. Trade J., t. 136, nr 3338, marz. 55, s. 735; A5, 1 str. — Opisano nowe urządzenie na stacji oczyszczania wody z Tamizy; składa się ono z dwudziestu pionowych osadników, typu Candy, ze stożkowym dnem. Standardowa dawka, używana do koagulacji i sedymentacji zawieszin w wodach Tamizy, wynosi 30 cz./milion siarczanu glinu

i 2 cz./milion modyfikowanego dwuwęglanem sodowym krzemianu sodowego. Roztwór tych 2 soli dawkuje się pompami z szybkością, dostosowaną do aktualnego przepływu wody. Skuteczność tej metody jest tak duża, że okres między kolejnymi przemycaniami wypełnień filtrów przedłużono do 50 godz., przy najgorszych warunkach pracy. Po sedymentacji i filtrowaniu poddaje się wodę chlorowaniu, a następnie nadmiar chloru usuwa się za pomocą SO₂. Urządzenie kontrolne wykazuje zmiany ilości chloru z dokładnością do 1 cz./milion.

VII. TECHNOLOGIA ORGANICZNA

VII. C. Masy plastyczne, Guma
343 678.77:679.57:p.678.7.01:620.172.225:620.178.311.6 ITSz
Nielsen L. E., Buchdahl R.: **Własności dynamiczne tworzyw sztucznych**. „Propriétés dynamiques des plastiques”. Industr. Plastiques Mod. t. 6, nr 8, wrześ. październ. 54, s. 51; A4, 3 str., 1 rys., 8 wyk., 1 tabl. — Opisano wyniki i metodę pomiarów własności dynamicznych tworzyw sztucznych przy pomocy wahadła skrętnego. Obserwowano tłumienie drgań, występujące w różnych tworzywach, w zależności od temperatury i ilości plastifikatora. Podano metodę oznaczenia modułu sprężystości poprzecznej G przy pomocy wahadła skrętnego, oraz obliczenia logarytmicznego współczynnika tłumienia drgań δ. Podano wykresy G i δ w funkcji temperatury dla: polistyrenu, polietylenu, kauczuku poliizobutylenowego, winiduru, igelitu, oraz kopolimeru p.c.w. Opisano przebieg krzywych i przeprowadzono ich analizę fizyczną. Ponadto załączono: tablice wartości μ — współczynnika kształtu przekroju pręta wahadła skrętnego (potrzebnej do oznaczenia G), oraz uzupełniono wzór na G dokładnym wyrażeniem, z uwzględnieniem wartości rzeczywistej i urojonej modułu sprężystości poprzecznej, i t.zw. współczynnika tarcia wewnętrznego.

344 679.5.02:66.085 IChO
Déribéré M.: **Obróbka mas plastycznych promieniami podczerwonymi**. „Le travail des matières plastiques par les rayons infrarouges”. Chimie et Ind., t. 73, nr 5, maj 55, s. 913; A4, 6 str., 1 fot., 1 tabl., 10 poz. bibl. — Zastosowanie pieców tunelowych z promiennikami podczerwieni w przemyśle przetwórczym mas plastycznych (pokrywanie tkanin, polimerizacja impregnatów, suszarnictwo). Omówiono szczegółowo proces pokrywania tkanin polichlorkiem winylu oraz podano szereg danych liczbowych (czas trwania procesu, wpływ barwników, koszt, wymiary pieca, zużycie energii elektr. i in.). Opisano piec tunelowy, stosowane zabezpieczenia, usuwanie wywiązujących się par.

345 679.57:539.2 IWSS
Reynolds J. W.: **Wpływ chemicznej struktury na niektóre własności polimerów**. „The influence of chemical structure on some properties of polymers”. Chem. a. Industry, nr 17, 55, s. 471; A4, 1 str. — Przedstawiono obecne poglądy na strukturę polimerów syntetycznych (poliestry, poliamidy, poliwinylowe) i na jej związek z fizycznymi własnościami polimerów. Głównie poruszono sprawę wpływu sposobu polimeryzacji i wpływu symetrii cząsteczek na krystalizację, temperatury topnienia i przemiany drugiego rzędu, własności elastyczne itp.

346 542.952.6:679.579:541.124 IWSS
Whithy G. S., Gross M. D., Miller J. R., Costanza A. J.: **Polimeryzacja bez emulgatora w środowisku wodnym**. „Emulsifier-free polymerization in aqueous media”. J. Polymer Scien., t. 16, nr 82, 55, s. 549; B5, 28 str., 20 wyk., 19 tabl., 16 poz. bibl. — Badano polimeryzację w roztworze monomerów rozpuszczalnych w wodzie przy użyciu układu redoxy. Dokładne dane przytoczono dla polimeryzacji ketonu metylo-winyłowego i metakrylanu metylu pod wpływem układu nadsiarczanu potasu: azotan srebra. Przeprowadzono badania nad kopolimeryzacją monomeru rozpuszczalnego w wodzie i nierozpuszczalnego w przypadku układu metakrylonitryl-styren. Omówiono mechanizm tych reakcji.

347 677—16:677.47 IWSS
Włókna syntetyczne w mieszkach. „Synthetic fibres in blends”. Brit. Ray. a. Silk., t. 31, nr 367, 54, s. 46; A4, 3 str. — Artykuł podaje ujęte w sposób graficzny (wykresy itp) wszyst-

kie własności mieszanek włókien orlonowych z nylonowymi, wiskozowymi i poliestrowymi. Scharakteryzowano w ten sposób odporność na ścieranie, trwałość kształtu materiałów z tych mieszanek itp.

348 677.6(088.8) IWSS
Rider K.: **Metoda wytwarzania materiałów niełkanych.** „Method of making nonwoven fabrics”. Opis patentowy amerykański nr 2.670.315, 23.2.1954; B5, 2,5 str., 4 rys., 9 poz. bibl. — Podano interesującą metodę wytwarzania materiałów dla celów odzieżowych (materiały ubraniowe i inne) z pominięciem zwykłych procesów tkania czy dziania. Metoda polega na uformowaniu z dwóch warstw włókien, napojonych odpowiednim preparatem, odpowiedniego materiału, wykazującego dość dobrą wytrzymałość.

349 677.664.22:677.47 (088.8) IWSS
Thompson W. E., Taylor R. W.: **Formowanie sieci rybackich z żyłek syntetycznych i metoda produkcji tych żyłek.** „Fish net formed of synthetic resin strands and strands therefore and method of producing same”. Opis patentowy amerykański nr 2,590.586, kl. 87—12,25.3.1952; B5, 7,5 str., 5 rys., 6 poz. bibl. — Podano krótki opis technologiczny wytwarzania sieci rybackich. Zapropowano, aby w celu uniknięcia zbiegania się w wodzie i rozciągania oczek sieci, wytworzonych z żyłek syntetycznych, pokrywano sieci emulsjami odpowiednich żywic (np. emulsje poliamidowe, poliwinylowe, poliestrowe itp.).

350 677.47.027.731.96 IWSS
Karbikowanie nylonu w jednym procesie. „Crimping nylon yarns in one process”. Brit. Pat. a. Silk. J., t. 31, nr 369, 55, s. 74; A4, 0,5 str. — Podano b. krótki opis nowej skróconej metody karbikowania włókien nylonowych, polegającej na nadaniu przędzy nylonowej bardzo wysokiego skrętu, utrwaleniu termicznym skrętu i odkręceniu przędzy do skrętu = 0. Osiąga się w ten sposób trwałe karbiki.

351 679.5:p.678.5/8:p.678.017:620.17 ITSz
Lever A. E., Rhys J.: **Własności tworzy sztucznych i metody pomiarów. Część I.** „The properties and testing of plastics materials. — Part I”. Plastics, t. 20, nr 212, marz. 55, s. 91; A4, 2 str., 46 poz. bibl. — Celem pierwszego artykułu z serii jest zebranie opublikowanej literatury, dotyczącej pomiarów właściwości tworzyw sztucznych, ze szczególnym uwzględnieniem praktycznej strony tego zagadnienia. Podano zestawienie właściwości, które należy oznaczać w przypadku wyprasek, stosowanych w przemyśle elektrotechnicznym. Następnie omówiono szereg innych właściwości oraz metody ich pomiarów, sposoby formowania próbek, ich kondycjonowanie, metody kontroli statystycznej, a w końcu właściwości dynamiczne, metody pomiarów oraz stosowane przyrządy.

352 621.315.616.96:679.5: p.678.5/8: p.678.017: ITSz
:620.172.224.2

Morris T. A.: **Powody przemawiające za przyjęciem angielskiej próby badania odkształcenia plastycznego, jako normy Międzynarodowej Komisji Elektrotechnicznej.** „The case for the adoption of the British plastics yield test as the J. E. C. Standard”. Brit. Plastics, t. 28, nr 3, marz. 55, s. 113; A4, 5,5 str., 1 rys., 3 wykr., 4 tabl., 7 poz. bibl. — Omówiono istnienie metody badania odkształcenia plastycznego tworzyw sztucznych w zależności od temperatury. Metody te podzielono na dwie grupy: metody statyczne (angielska) i dynamiczne (niemiecka Martensa, angielska i francuska). W metodach statycznych przez interpolację określa się temperaturę, w której badana próbka pod stałym obciążeniem dozna określonego odkształcenia po upływie określonego czasu — temperatura badania w czasie każdej próby jest stała. W metodach dynamicznych bezpośrednio odczytuje się temperaturę, w której badana próbka dozna określonego odkształcenia pod stałym obciążeniem — w czasie badania temperatura jest podnoszona z określoną szybkością. Wg autora — metody dynamiczne nie odzwierciedlają tak dokładnie warunków późniejszej pracy tworzywa, jak metody statyczne. Metody statyczne dają niższe wartości temperatur dla tworzyw o małej wytrzymałości cieplnej, a wyższej dla tworzyw o dobrej wytrzymałości cieplnej — niż metody dynamiczne. Autor proponuje przyjęcie angielskiej normy, po ewentualnym wprowadzeniu pewnych zmian, jako normy dla badania wytrzymałości cieplnej izolatorów z tworzyw sztucznych.

353 679.574.13:p.678.746.84:547.745—361.2—992: ITSz
:p.678.012.4

Campbell H., Kane P. O., Ottewill I. C. (May and Baker Ltd., Dagenham, Essex, England): **Poliwinylpirolidon. I. Rozdział ciężarów cząsteczkowych: metody doświadczalne i zastosowa-**

nia. „Polyvinylpyrrolidone. I. Distribution of molecular weights: Experimental methods and applications”. J. Polymer Sci., t. 12, stycz. 54, s. 611; B5, 9,5 str., 6 wykr., 8 poz. bibl. — Najważniejsze znaczenie dla polimeru, który ma zastępować plazmę, ma rozdział ciężarów cząsteczkowych. Opracowana metoda oznaczania tej właściwości polega na pomiarze zmętnienia, wywołanego zmiennym stężeniem siarczanu sodowego w wodnych roztworach poliwinylpirolidonu (I). Stwierdzono, że metoda frakcjonowania przy pomocy układu aceton i woda nie jest korzystna, ponieważ otrzymane frakcje nie są jednorodne. Metodę tę można zastosować do otrzymywania (I) o małym rozdziale c. cząsteczkowych przez powtarzane frakcjonowanie. Podano rozdziały c. cząsteczkowych (I) w typowej substancji zastępującej plazmę, noszącą nazwę Plasmosan. Mniej niż 5% wagowych cząsteczek posiada c. cząsteczkowe powyżej 100.000. Odtwarzalność oraz odporność tego polimeru na ogrzewanie w autoklawie jest zadowalająca.

354 679.577.2:p.678.675—1:541.65:544.621 ITSz
Szigorin D. N., Michajłow N. W., Makariewa S. P. (Wsiesiołuznyj naucz.-issled. institut iskustw. wołokna): **Badanie struktury fizycznej syntetycznych poliamidów metodą widm absorpcyjnych w podczerwieni.** „Issledowanie fizycznej struktury syntetycznych poliamidów metodą widm podczerwieni”. Dokl. Akad. Nauk SSSR, t. 97, nr 4, czerw. 54, s. 711; B5, 4 str., 1 wykr., 1 tabl., 8 poz. bibl. — Istnienie w polikaprolaktamie trzech pasm absorpcyjnych w podczerwieni autor tłumaczy obecnością trzech różnych typów wiązań wodowych (trans-, cis- i wewnątrzcząsteczkowych), określających jego strukturę, a więc i własności. Praca jest poświęcona wyjaśnieniu charakteru pasma 3210 cm⁻¹. Robiono to przez porównanie widma absorpcyjnego syntetycznych poliamidów w podczerwieni z analogicznymi widmami α- i β-keratyny z włosa. Porównania wykazały, że pasmo 3210 cm⁻¹ w polikaprolaktamie należy do grupy N-H...O III typu wiązania wodowego. Dowodzi to istnienia w poliamidach cyklicznych struktur typu α-keratyny. Podobne struktury wykryto również w nierozciąganych włóknach i błonach polienantowych, kapronowych i nylonowych (słabiej). Przy rozciąganiu pasmo 3210 cm⁻¹ prawie znika, intensywność pozostałych dwu nieco się zmienia. Zależności na razie są tylko jakościowe.

355 679.5:p.678.5/8:p.678.017:620.172.2 ITSz
Lewer A. E., Rhys J.: **Własności tworzyw sztucznych i metody pomiarów. Cz. II.** „The properties and testing of plastics materials. Part. 2”. Plastics, t. 20, nr 213, kw. 55, s. 124; A4, 3 str., 1 wykr., 2 tabl., 58 poz. bibl. — W artykule, stanowiącym II cz. serii prac na temat własności tworzyw sztucznych, omówiono szczegółowo znaczenie i metody pomiarów: wytrzymałości na zerwanie, wydłużenia oraz modułu. Podano krótką charakterystykę aparatów, stosowanych do pomiarów tych właściwości, oraz omówiono literaturę, dotyczącą wykonania pomiarów. W tabeli zebrano omówione wyżej własności szeregu tworzyw.

356 679.574.125.1:p.678.743.22—19:678.771.24:p.678. ITSz
762.2—134.532—19:539.3/4.

Rieznikowa R. A., Wojuckij S. S., Zajoncowski A. D. (Centralnyj nauczno-issledowatelskij institut kozżamienitielej Moskwa): **Plastyfikowanie polichloru winylu kopolimerem butadieno-nitrylowym. II Zmiana fizyko-mechanicznych własności polichloru winylu przy wprowadzeniu doń różnych ilości kopolimeru butadieno-nitrylowego.** „Plastifikacija poliwinilochlorida butadiennitrylnym sopolimierom. II. Izmenenie fiziko-mechaniceskich swojstw poliwinilochlorida pri wwiedienii w niewo razlicznych koliczestw butadiennitrylnowo sopolimiera”. Kołodnyj Ž. t. 16, nr 3, maj-czerw. 54, s. 204, B5, 7 str., 9 wykr., 4 poz. bibl. — Porównano fizykochemiczne własności polichloru winylu plastyfikowanego bądź substancją niskocząsteczkową — ftalanem dwubutylu, bądź też kopolimerem butadiennitrylowym o 36,9% grup nitrylowych i 63,1% grup butadienowych. Pomiary prowadzono w 20°, 80°, 100° i 125°. Z własności fizyko-mechanicznych badano m.in. wytrzymałość na zerwanie i wydłużenie. Stwierdzono, że polichlorek winylu plastyfikowany kopolimerem butadiennitrylowym przewyższa własnościami fizyko-mechanicznymi plastyfikat zawierający ftalan dwubutylu. W podwyższonej temperaturze zalety stosowania plastyfikatora wielkocząsteczkowego występują w sposób mniej wyraźny.

357W 535.375.5:546.287.03:547.419.5.03 ITSz
Małkowicz R. S., Kolesowa W. A. (Akad. Nauk SSSR, Institut chimii silikatow, Leningrad): **Widma złożonego rozproszenia niektórych związków krzemooorganicznych.** „Spektry kombinacjonnowo rassiejania niekotorych kremnieoorganiceskich sojedinenij”. Ž. Fiz. Chim., t. 28, nr 5, maj 54, s. 926, B5, 4 str.,

2 tabl., 11 poz. bibl. — Otrzymano po raz pierwszy i omówiono widma złożonego rozproszenia następujących związków krzemooorganicznych: n-czterobutylosilanu, n-trójbutylofluorosilanu, metylotrójallylosilanu, sześćoetylodwusiloksanu, maślanu trójetylosilanu oraz octanu dwumetylofenylosilanu. Stwierdzono, że częstotliwość drgań wiązania Si — C w alkilosilanach zmniejsza się w miarę wzrostu wielkości podstawników.

358W 679.576.21:p.678.742.2:p.678.028.2:539.169

ITSz

Lawton E. J., Balwit J. S., Bueche A. M. (Research Lab., Gen. Electric Co., Schenectady, N.Y.). **Właściwości napromienionowanego polietylenu; wpływ początkowego ciężaru cząsteczkowego.** „Properties of irradiated polyethylene, effect of initial of molecular weight”. Industr. Engng. Chem., t. 46, nr 8, sierp. 54, s. 1703, A4, 6 str., 3 tabl., 12 wykr., 11 poz. bibl. — Opisano aparaturę, sposób pracy oraz zasady kontroli wyników. Polietylen o różnych ciężarach cząsteczkowych (7 — 35 tys.) poddawano działaniu elektronów o energii 800 kw, zmieniając dawkę promieniowania od 10 do 200 milj. rentgenów. Napromieniowanie elektronami powoduje usieciowanie polietylenu wskutek czego staje się on sztywniejszy, gorzej rozpuszczalny i nietopliwy. Im większy ciężar cząsteczkowy politenu, tym mniejsza dawka promieniowania wystarcza do nadania mu określonych właściwości. Napromieniowanie tego samego politenu rosnącymi dawkami elektronów powoduje początkowo podwyższenie rozciągliwości i wytrzymałości na rozzerwanie, po czym rozciągliwość maleje poważnie, wytrzymałość zaś — nieznacznie. Dostatecznie usieciowane politeny zachowują pewną wytrzymałość na rozzerwanie (rzędu 7 kg/cm²) nawet powyżej temperatury topnienia krystalitów, zachowując się jak niekryształiczny elastomer. Podano matematyczną interpretację zjawiska, próbując znaleźć zależność między częstotliwością tworzenia się mostków a intensywnością napromieniowania.

359W 679.574.125.1—498:p.678.743.22—498:539.571.08

ITSz

Severs E. T., Austin J. M. (Mellon Institute of inf. research, Pittsburgh, Pa.). **Badania płynięcia plastizoli z polichloroku winylu.** „Flow properties of vinyl chloride resin plastisols”. Industr. Engng. Chem., t. 46, nr 11, list. 54, s. 2369, A4, 6,5 str., 3 rys., 1 fot., 1 wykr., 3 tabl., 15 poz. bibl. — Opisano aparaturę do badania płynięcia plastizoli polimerów chloroku winylu (ciekłych dyspersji żywicy w zmiekczaczu). Posługiwano się przy tym 2-ma typami przyrządów: reometrem wytłaczającym oraz zmodyfikowaną powlekkarką Martinsona. Podano też metodę pomiarów i sposób obliczania wyników, a wreszcie porównanie wyników otrzymanych za pomocą obu aparatów. Zbadano wpływ długości ustnika (przy stałej szerokości) na zachowanie plastizoli. Stwierdzono, że niezależnie od długości ustnika lepkość jest stała oraz nie występują zjawiska tiksotropii, przynajmniej w okresie trwania doświadczenia. Opisano sposób przygotowywania, starzenia i badania plastizoli, wpływ różnych zmiekczaczy prostych lub mieszanin.

VII. D. Półprodukty i barwniki

360 547.322.32.07:547.314.2.09

ICHo

Lynn R. E., Jr., Kobe K. A. (University of Texas, Austin, Tex): **Otrzymywanie chloroku winylu z rozcieńczonych gazów acetylenowych.** „Vinyl chloride from dilute acetylene gases”. Industr. Engng. Chem., t. 46, nr 4, kw. 55, s. 652; A4, 11 str., 3 fot., 5 rys., 8 wykr., 7 tabl., 34 poz. bibl. — Chlor wprowadza się bezpośrednio do rozcieńczonej mieszaniny gazowej (gazy z procesów Schoch'a, Sachse'a i Wulffa, zaw. ok. 10% acetyleny), przy czym reaguje on z wodorem na chlorowodor. W tej egzotermicznej reakcji zawartość acetyleny w gazie wzrasta o ok. 10%. Reakcja wiązania się chlorowodoru z acetylenem przebiega łatwo w temp. 150°C, na katalizatorze z chlorków rtęci i baru. Wydajność jest cztero- do pięciokrotnie wyższa aniżeli osiągnięta w fabrykach niemieckich. Siarka i alkiiny działają trująco na katalizator i muszą być usuwane. Proces ma kilka zasadniczych zalet: acetylen z węglowodorów jest tańszy od acetyleny z karbidu; chlorek winylu daje się z mieszaniną gazową łatwiej usuwać aniżeli acetylen; rozcieńczenie gazu zapobiega przegrzaniom, które dezaktywują katalizator; w procesie otrzymuje się czysty chlorek winylu.

VIII. INŻYNIERIA CHEMICZNA

361 621.928.9:66.074.2

ICHo

Dauphin J. (Institut de Chimie, Clermont-Ferrand): **Sprawność pyłaczy cyklonowych.** „L'efficacité des dépoussiéreurs cyclone”. Génie Chimique (dod. do Chimie et Ind.), t. 73, nr 5,

maj 55, s. 121; A4, 9 str., 2 rys., 7 wykr., 2 tabl., 4 poz. bibl. — Omówiono teorie Rosina i współpracowników oraz Muhlrada; przedyskutowano błędy założeń, powodujące odchylenia od danych doświadczalnych. Opierając się na doświadczeniach obcych (Ten Linden) i uwzględniając ruch powietrza w cyklonie, zaproponowano nową teorię oraz podano równania, umożliwiające obliczenie sprawności cyklonu w zależności od wymiarów cząstek.

362

541.123.59:661.183.123.2/3

ICHo

Kunin R. Mc Garvey F. (Rohm a. Haas Co., Philadelphia, Pa.): **Podstawowe operacje w inżynierii chemicznej. Wymiana jonów.** „Unit operations in chemical engineering. Ion exchange”. Industr. Engng. Chem., t. 47, nr 3, marz. 55, s. 565; A4, 10,5 str., 1 fot., 1 wykr., 475 poz. bibl. — Przegląd publikacji (lata 1953 i 1954), dotyczących zagadnień wymiany jonów, wskazuje na silny rozwój tej dziedziny, na skuteczne zastosowanie metody w niektórych gałęziach przemysłu, na liczne prace badawcze nad tym przedmiotem. Wymiana jonów przedstawia szczególne korzyści w technologii wody, ścieków przemysłowych i w odzyskiwaniu cennych materiałów. Omówiono zagadnienia, związane z teorią wymiany jonów, membrany, zmiekczenie wody, dejonizację, rozdzielanie biochemiczne, zastosowanie wymiany jonów w odzyskiwaniu, oczyszczaniu i preparatyce, obróbkę ścieków, zastosowanie w katalizie, aparaturę procesu i różne zastosowania.

363

66.07

ICHo

Mullin J. W.: **Ostatnie postępy w technice absorpcji, chłodzenia i nawilżania gazu.** „Recent advances in gas absorption, cooling a. humidification”. Chem. Age, t. 72, nr 1852, stycz. 55, s. 133; A5, 7 str., 1 rys., 53 poz. bibl. — Skróć 20 referatów, ogłoszonych na zjeździe w Birmingham (kwiecień 55), obejmujących: 1) Ogólne zjawiska, związane z absorpcją, 2) Absorpcję CO₂, 3) Różne rodzaje absorberów mechanicznych, 4) Wypełnienia kolumn absorpcyjnych, 5) Oziebianie i osuszanie powietrza za pomocą solanki. 6) Adsorpcję i absorpcję wilgoci przez ciecze i ciała stałe. 7) Projekt wież chłodniczych dla przemysłu. 8) Problem infekcji biologicznej drewnianego wypełnienia wież.

364

66.061.5

ICHo

Crico A. (Société Organico, Paris): **Ekstrakcja rozpuszczalnikami za pomocą kolumn pulsacyjnych.** „L'extraction par solvant au moyen de colonnes pulsantes”. Génie Chimique (dod. do Chimie et Industrie), t. 73, nr 3, marz. 55, s. 57; A4, 6 str., 1 rys., 5 poz. bibl. — Omówiono zasady pracy kolumny ekstrakcyjnej pulsacyjnej i wyprowadzono szereg równań (średnica kropeł fazy rozproszonej jako funkcja grup bezwymiarowych i średnicy wypełnienia lub otworów półki kolumny, współczynnik przenikania masy K. a, powierzchnia styku obu faz). Podano metody: doświadczonego oznaczania średnicy kropeł oraz korelacji danych doświadczalnych. Pulsacje zwiększają znacznie wydajność kolumn ekstrakcyjnych (przy tej samej wysokości 5—10-krotnie) przez dodatkowe wprowadzenie energii zewnętrznej i wyeliminowanie efektu kanałowego, występującego w kolumnach wypełnionych.

W365

66.048.4

ICHo

Kuhn W., Baertschi P., Thürkauf M. (Universität Basel): **Rozdzielanie za pomocą precyzyjnych kolumn destylacyjnych.** „Stofftrennung in Präzisions — Destillationskolonnen”. Chimia (Zürich) t. 8, nr 6, czerw. 54, s. 145, A4, 11 str., 3 wykr., — Dokładniejsze omówienie punktów, poruszonych w poprzednim artykule (Chimia, t. 8, nr 5, maj 54, s. 109). Przedyskutowano: wpływ ruchu burzliwego; minimalny stopień deflegmacji; wpływ deflegmacji na jakość rozdziału; zależności wzajemne pomiędzy składem par i cieczy, współczynnikiem rozdziału, ilością stopni rozdziału; wpływ oporu dyfuzji na ilość stopni rozdziału. Podano równania i nomogramy, umożliwiające obliczenie odpowiednich parametrów procesu.

W366

66.023:66.097.3:546.24.023

ICHo

Crico A.: **Obliczanie, katalitycznych reaktorów kontaktowych.** „Calcul des reacteurs catalytiques par contact”. Chimie et Ind., t. 72, nr 5, list. 54, s. 895, A4, 9 str., 4 wykr., 5 tabl., 18 poz. bibl. — W oparciu o mechanizm i kinetykę reakcji gazowych wyprowadzono uproszczone równanie, ujmujące ilość potrzebnego katalizatora jako funkcję własności termodynamicznych, kinetycznych i funkcji potencjału danego układu. Oparcie się na danych doświadczalnych na skalę laboratoryjną oraz właściwy wybór postaci funkcji potencjału powoduje błąd rzędu 10%, co umożliwia obliczanie reaktorów kontaktowych na skalę przemysłową.

367W 66.046.8 IChO
Weiler V. (A. O. Smith Corp., New York): **Kilka uwag dotyczących kosztów w projektowaniu aparatury ciśnieniowej.** „Some considerations of cost in the design of pressure vessels”. Chem. Engng. Progr., t. 50 nr 12, grud. 54, s. 622, A4, 4 str., 1 fot., 3 tabl. — Omówiono koszt tworzyw metalowych do aparatur ciśnieniowych. Wyprowadzono wskaźniki kosztów w różnych temperaturach w stosunku do jednostki wytrzymałości. Wykazano, że chociaż różnica w cenie tworzyw wzrasta ze wzrostem odporności tworzywa na korozję lub podwyższoną temperaturę, to jednak różnica ta często zmniejsza się, o ile wprowadzić poprawkę na równoległe występujący wzrost wytrzymałości. Omówiono zagadnienia dla trzech najczęściej występujących grup aparatury ciśnieniowej (A — temp. do 250°, ciśn. do 35 atm., B — temp. do 550°, ciśn. do 60 atm., C — temp. do 450°, ciśn. od 60 do 3000 atm.)

IX. APARATURA

IX. B. Aparatura pomiarowa

368 667.7:620.178.143.3:620.179.6 ITSz
Sijm Ch. M. (Inst. eniergieliki AN Estonskoj SSR): **Aparaty do badania powłok lakierowych.** „Pribory dla ispytania lakokrasocznych pokrytij”. Chim. Prom., nr 1, stycz.—luty 54, s. 38; A4, 3 str., 3 rys., 2 fot. — Podano dokładny opis, ilustrowany fotografiami i rysunkami, 2 aparatów: 1) do oznaczania twardości na ryse — zmodyfikowany aparat Kempora, 2) do oznaczania polysku. Ten ostatni, mając o wiele prostszą konstrukcję niż stosowane przyrządy fotoelektryczne, daje dokładne wyniki ilościowe.

369 679.5:p.678.5/8:p.678.017:620.178.15 ITSz
Przyrząd do badania twardości tworzyw sztucznych. „Hardness tester for plastics”. Brit. Plastics, t. 28, nr 3, marz. 55, s. 110; A4, 1 str., 1 fot. — Opisano nowy twardościomierz do badania twardości tworzyw sztucznych w postaci błon o grubości do 0,001 cala. Przyrząd działa na zasadzie pomiaru wielkości zagłębienia diamentowej końcówki wiskowej, znajdującej się pod obciążeniem 1 g lub 300 g. — zagłębienie mierzy się z dokładnością do 0,00001 cala. Głównym zastosowaniem tego twardościomierza jest ocena stopnia zahartowania żywic poliestrowych w laminatach szklanych — przy tych pomiarach obecność włókna szklanego nie ma wpływu na odczyt twardości żywicy.

IX. C. Aparatura Fabryczna

370 677.66:677.474.772:677.05 IWSS
Lindner: **Aparat do stabilizacji pończoch.** „Vorrichtung zum Fixieren von Strümpfen”, Textil. u. Faserstofftechn., t. 5, nr 6, 55, s. 365; A4, 1 str., 1 rys. — Opisano nowe urządzenie do stabilizacji pończoch perlonowych. Nowy aparat, o nieco zmiennej konstrukcji, pozwala na poważne zwiększenie wydajności pracy. Został on już zastosowany z powodzeniem w zakładach pończoszniczych NRD.

371 677.474.772:667.34 IWSS
Zanke: **Nowoczesne maszyny do barwienia i wykańczania włókien poliamidowych w przędzy i sztuce.** „Moderne Maschinen für das Färben und Ausrüsten von Polyamidfasern in Garn und Stück”. Melliand Textilber., t. 36, nr 2, 55, s. 186; A4, 5,5 str., 2 fot., 2 rys., 4 wykr. — Dokonano przeglądu nowoczesnych urządzeń do stabilizacji włókien poliamidowych. Opisano i podano schematy maszyn do stabilizacji parowej i powietrznej. Podano warunki pracy maszyn, dopuszczalne stężenia tlenu wewnątrz nich podczas ich pracy. Podano krótki opis urządzenia do barwienia nylonu w sztuce.

372 66.023 IChO
Nowe patenty chemiczne. Udoskonalone reaktory. „Recent chemical patents. Improved reaction vessels”. Industr. Chemist, t. 30, nr 357, paźdz. 54, s. 507; A4, 0,5 str., 1 rys. — (Ang. pat. nr 702.907). — Przedmiotem patentu są aparaty reakcyjne, przeznaczone do prowadzenia reakcji katalitycznych, w kt. reagenty, produkty lub rozpuszczalniki są w fazie gazowej i ciekłej. Aparat składa się z dwóch lub więcej walców, umieszczonych jeden wewnątrz drugiego; części wewnętrzne posia-

dają powierzchnię boczną z siatki. Urządzenie umożliwia stykanie się fazy gazowej z katalizatorem i fazą ciekłą, uniemożliwia stykanie się fazy ciekłej z katalizatorem. Aparat posiada dopływ i odpływ cieczy oraz dopływ i odpływ gazu. Jako przykład zastosowania podano katalityczne uwodornienie ciekłych olefin do węglowodorów nasyconych.

373 620.197.5:669.713 IChO
Murphy F. D.: **Zastosowanie ochrony katodowej w fabrykach chemicznych.** „The application of cathodic protection to chemical plant”. Industr. Chemist, t. 30, nr 357, paźdz. 54, s. 483; A4, 5 str., 1 fot., 2 rys., 1 wykr., 1 tabl., 4 poz. bibl. — Podstawy teoretyczne korozji elektrochemicznej i ochrony katodowej. Opis różnych typów anod, stosowanych dla ochrony katodowej. Zakres zastosowań. Ochrona aluminium. Porównanie ekonomii ochrony katodowej i ochrony przy pomocy pokryć.

374 66.067.2 IChO
Berline R.: **Filtracje specjalne w technice przemysłowej.** „Les filtrations spéciales en technique industrielle”. Génie Chimique (dod. do Chimie et Ind.), t. 73, nr 5, maj 55, s. 130; A4, 9 str., 9 fot., 3 rys. — Opis nowoczesnych filtrów przemysłowych: ciągłych (pierscieniowe, stołowe, taśmowe, świecowe i hydrocyklony) oraz okresowych z automatycznym oczyszczaniem (świecowe, tarczowe, obrotowe, komorowe). Zwrócono uwagę na nowe rozwiązania oraz zwiększone zastosowanie nadciśnienia w filtrach okresowych.

375 66.028:621.689 IChO
Rousseau J.: **Nowoczesne rozwiązanie dozowania. Pompy dozujące.** „Solution moderne du dosage. Les pompes doseuses”. Génie Chimique (dod. do Chimie et Ind.), t. 73, nr 6, czerw. 55, s. 163; A4, 7 str., 1 fot., 3 wykr. — Zastosowanie pomp dozujących w procesach technologicznych, w których przepływomierze i pompy wirowe lub tłokowe, o regularnej wydajności, nie spełniają swego zadania. Opisano zasady działania, cechy charakterystyczne i podstawowe części składowe pomp dozujących. Charakterystyka pracy pomp dozujących, korbowodowych i kułakowych, sprężynowych i bezsprężynowych.

376 661.97.023 IChO
Agregat ruchomy lub miejscowy do produkcji dwutlenku węgla. „Groupe mobile ou fixe pour la production d'anhydride carbonique”. Chimie et Ind., t. 73, nr 5, maj 55, s. 988; A4, 1 str., 1 fot. — Opis agregatu ruchomego angielskiego („The Power Gas Corp. Ltd.”) do produkcji czystego (99,9%) i skroplonego CO₂. Zasada polega na spalaniu olejów mineralnych, absorpcji w monoetanoloaminie, a następnie desorpcji ciepłem gazów spalinyowych. Działanie agregatu wymaga doprowadzenia energii elektrycznej i wody (częściowo będącej w obiegu), oraz niezbędnych surowców podstawowych i pomocniczych. Wydajność budowanych agregatów od 20—130 kg CO₂/h. Zastosowania: otrzymywanie węglanów i napojów gazowych, służba przeciwpożarowa.

377W 621.928.9:66.074. IChO
Locke H. B.: **Usuwanie pyłu z gazów odlotowych.** „The removal of dust from effluent gases”. Industrial Chemist t. 31, nr 360, stycz. 55, s. 16, A4, 5,5 str. — Rozpatrzone gazy odlotowe pod względem pochodzenia i zawartych pyłów, których usuwanie prowadzi się bądź ze względu na odzyskiwanie cennych produktów, bądź też by nie dopuścić do szkodliwego zanieczyszczania atmosfery. Omówiono różne typy odpylaczy (cyklony, turbo-odpylacze, skrubery, filtry workowe i elektrostatyczne), koszt instalacji (zależny od przerobu i żądanej sprawności). Zwrócono uwagę na konieczność indywidualnych rozwiązań dla poszczególnych przypadków.

378W 66.061.51. IChO
Kolumny pulsacyjne. „Pulsed columns”. Chem. Age., t. 71, nr 1846, list. 54, s. 1142, A5, 0,5 str. — Notatka o kolumnach pulsacyjnych dla ekstrakcji cieczy cieczą. Ruch posuwisto-zwrotny cieczy, spowodowany urządzeniem umieszczonym na zewnątrz kolumny, zwiększa wydajność ekstrakcji proporcjonalnie do częstości pulsacji. Przy dużej częstości może nastąpić przerwanie ciągłości cieczy (kawitacja). Na podstawie obliczenia ciśnień w kolumnie można obliczyć punkt kawitacji.

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 Instytutu MPChem. Dział Dokumentacji — Warszawa, ul. Łączności 8, oznaczone przez „G” — w bibliotece Instytutu Chemii Nieorganicznej w Gliwicach, ul. Sowińskiego 11.

NAGRODY PAŃSTWOWE

W roku bieżącym w dniu 22 lipca następujący chemicy otrzymali nagrody państwowe:

Nagrody II stopnia

1. Prof. dr Wiktor Kemula — za osiągnięcia w dziedzinie polarografii.
2. Prof. dr Alfons Krauze — za całość pracy w zakresie chemii katalizatorów i reakcji kontaktowych.
3. Prof. dr Włodzimierz Trzebiatowski — za wybitne osiągnięcia w dziedzinie magnetochemii.
4. Doc. Zdzisław Sokalski — za opracowanie szeregu ważnych gospodarczo syntez organicznych, ze szczególnym uwzględnieniem szkła organicznego.

Nagrody II stopnia (zespołowe)

1. Prof. dr Janusz Ciborowski, inż. Bolesław Młodziński, inż. Jerzy Nuszkiewicz — za wprowadzenie do przemysłu polskiego metody fluidyzacyjnej i zrealizowanie jej na skalę techniczną w zakresie spalania rud siarkonośnych.
2. Doc. Zdzisław Synowiedzki, mgr Ryszard Kojer — za opracowanie i wprowadzenie do produkcji nowej metody otrzymywania klinicznie czynnego wyciągu wątrobowego, bogatego w witaminę B₁₂.

Nagrody III stopnia

1. Prof. dr Stefan Minc — za osiągnięcia w dziedzinie elektrochemii i badań nad korozją.

Nagrody III stopnia (zespołowe)

Inż. Konstanty Laidler, inż. Ludwik Sobolewski, inż. Władysław Plaskura, inż. Wacław Marek, inż. Jakub Tomaszewicz, inż. Witold Łukasiewicz, inż. Marcin Kasprzyk — za opracowanie metod i zaprojektowanie urządzeń do wytwarzania i oczyszczania gazu, produkcji kwasu azotowego i saletraku w Zakładach Azotowych w Kędzierzynie.

2. Inż. Tadeusz Sliwiński, Mikołaj Jachimowicz, inż. Gwido Szabo, inż. Stanisław Landau — za opracowanie metody i uruchomienie produkcji gliceryny.

3. Mgr Edward Treszczanowicz, prof. inż. Aleksander Pilc, mgr Stanisław Grzelczyk, prof. inż. Zdzisław Ziółkowski, Józef Florkiewicz, inż. Konstanty Pędowski — za osiągnięcia w opracowaniu i realizacji nowej katalitycznej metody produkcji acetonu z alkoholu etylowego.

4. Dr Zbyszko Zieliński, inż. Karol Kulawik, inż. Aleksander Grzebień, inż. Tadeusz Borucki, inż. Henryk Pokrywa — za opracowanie projektu i uruchomienie produkcji chloru i ługu sodowego metodą elektrolizy rtęciowej.

Prace nad historią chemii w Polsce

W ramach Komitetu Historii Nauki PAN, została utworzona Sekcja Chemiczna, mająca na celu zespołowe systematyczne opracowanie historii chemii w Polsce. W obecnej chwili funkcję Przewodniczącego Sekcji pełni prof. W. Hubicki, sekretarza mgr inż. A. G. Szperl. Zakreślony wieloletni plan pracy Sekcji obejmuje całość naszych dziejów chemicznych od najdawniejszych czasów i streszcza się w następujących punktach: a) Historia chemii w Polsce przed rokiem 1800. b) Rozwój poszczególnych dyscyplin chemicznych od roku 1800 do chwili obecnej (tzn. chemii nieorganicznej, organicznej, fizycznej, farmaceutycznej itd).

Podjęte już zostały opracowania następujących monografii: Chemia w Polsce do roku 1800 (prof. W. Hubicki), Chemia farmaceutyczna w Polsce w epoce Odrodzenia (mgr inż. W. Karczewski), Historia zakładów naukowych instytutów badawczych w Polsce (mgr inż. Szperl), Historia kolorystyki (prof. E. Trepka), Aleksander Chodkiewicz (prof. B. Skarżyński), Stanisław Kostanecki (prof. W. Lampe), Naukowa działalność M. Skłodowskiej-Curie oraz jej uczniów z Polski (prof. I. Złotowski), Polscy kryogenicy (prof. Adwentowski, dr. A. Pasternak i dr Z. Wojtaszek). Technologia chemiczna w Polsce w latach 1800—1850 (doc. K. Sarnecki), Pierwsi profesorowie chemii farmaceutycznej (prof. R. Rembieliński).

W roku przyszłym ilość opracowywanych tematów zostanie wybitnie zwiększona, tak by po pięcioletnim okresie pra-

cy Sekcji można było opracować syntezę całokształtu historii rozwoju chemii w Polsce. Niezależnie od powyższej tematyki planowane jest zespołowe przygotowanie Słownika Chemików Polskich oraz podręcznika, względnie skryptu do historii chemii. Prace Sekcji ukazywać się będą w Wydawnictwie Komitetu Historii Nauki PAN „Studia i materiały z dziejów nauki polskiej”. Dotąd na łamach tego pisma ukazała się tylko jedna praca z historii chemii, a to W. Hubickiego „Aleksander Zuchta, zapomniany polski chemik XVI wieku”. Należy zdać sobie sprawę z tego, że prace umieszczane w tym wydawnictwie będą mało dostępne dla ogółu chemików polskich, ale żadne z dotychczasowych naszych czasopism chemicznych nie otworzyło kącika historycznego. Artykuły historyczne są niemiłe widziane w redakcjach naszych czasopism, co nie bardzo jest w zgodzie z jednym z postulatów, wysuniętych na Pierwszej Teoretycznej Konferencji Chemicznej, która miała miejsce w Bierutowicach w roku 1952.

Stanowisko to jest niesłuszne. Historia chemii polskiej jest dziedziną zupełnie u nas zaniedbaną. Cały szereg nazwisk naszych chemików, z których możemy być dumni, uległo zapomnieniu. Powinniśmy brać przykład ze Związku Radzieckiego, gdzie odbywają się ogólnopństwowe konferencje na temat chemii i przemysłu chemicznego. O dużym zainteresowaniu chemią w tym kraju świadczy duża ilość prac z tej dziedziny, które ukazały się w ostatnich latach.

W. Hubicki

(d. c. ze str. 656)

surowiec ten importować z zagranicy. Mimo to w pierwszej połowie 1954 r. eksportowano do Austrii 1 000 t kwasu siarkowego. Projektuje się założenie nowej fabryki kwasu siarkowego, której zdolność produkcyjna wynosić ma 600 tys. t. rocznie. Zmniejszył się znacznie eksport siarczanu miedziowego, co wiąże się ściśle ze spadkiem produkcji tego artykułu. Produkcja nawozów sztucznych jest wciąż jeszcze niedostateczna. Projektuje się uruchomienie szeregu zakładów produkcyjnych oraz dalszą rozbudowę zakładów już istniejących. W ciągu roku 1955 projektuje się rozpoczęcie produkcji siarczanu amonowego. Jugosławia, wskutek zbyt małej produkcji własnej,

zmuszona jest importować nawozy sztuczne; import ten jednak także nie wystarcza na pokrycie zapotrzebowania. Po wojnie poczyniono szereg inwestycji w jugosłowiańskim przemyśle chemicznym. Uruchomiono 5 zakładów dla produkcji nawozów sztucznych i chemikaliów podstawowych, 3 zakłady produkujące farby, materiały farbiarskie i tworzywa sztuczne, 9 fabryk farmaceutyków oraz 5 fabryk produkujących inne środki chemiczne. Odbudowano po wojnie 4 dawne zakłady, z tego fabrykę kwasu siarkowego i superfosfatu, fabrykę sody i fabrykę farmaceutyków (obecnie antybiotyków) a także fabrykę farb i lakierów.

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWA TECHNICZNE

Mechanika — wybór

- Bielecki S.: **Przyrządy do pomiaru ciśnienia i temperatury.** 1955, s. 80, zł 3.—
- Błęszyński T.: **Spawanie szyn termitem.** 1953, s. 44, zł 3.—
- Borkowski W.: **Praca na automatach tokarskich.** Seria „Będę Fachowcem”. 1954, s. 68, zł 2.50
- Bosse E.: **Wykonywanie tłoczników.** Tłum. z niem. K. Szopski. 1952, s. 78, zł 5.60
- Chrzanowski M.: **Geometria dla robotników.** 1954, s. 90, zł 3.30
- Gerst W., Popow W.: **Szybkościowa obróbka metali w zakładach budowy maszyn.** Tłum. z ros. K. Ukielski. 1950, s. 94, zł 5.40
- Hennel S., Rozpędek S.: **Wysokowydajne toczenie nożem Kolesowa.** 1953, s. 56, zł 4.50
- Kamiński Z.: **Wiercenie.** Seria „Będę Fachowcem”. 1954, s. 40, zł 1.50
- Kawecki J.: **Blacharstwo.** 1952, s. 238, zł 13.80
- Kawecki W.: **Frezowanie.** Najprostsze roboty. 1955, s. 90, zł 3.50
- Lisiak K.: **Gwintowanie ręczne.** Seria „Będę Fachowcem”. 1954, s. 44, zł 2.—
- Łukaszek J.: **Poradnik tokarza-metalowca.** 1953, s. 316, zł 25.50
- Majewski D.: **Arytmetyka dla robotników.** 1954, s. 172, zł 6.—
- Mardykin P. M.: **Produkcyjne metody skrobania.** Tłum. z ros. Z. Kościółek. 1952, s. 39, zł 1.—
- Mermon W.: **Jak obchodzić się z obrabiarką.** Seria „Będę Fachowcem”. 1954, s. 48, zł 2.—
- Nieżewienko G. S.: **Moje doświadczenia przy szybkościowej obróbce metali.** Tłum. z ros. Z. Żurawski. 1954, s. 65, zł 3.—
- Noiszewski L.: **Pomocnik formierza.** Seria „Będę Fachowcem”. 1954, s. 70, zł 2.—
- Ordowski S.: **Jak posługiwać się najprostszymi warsztatowymi narzędziami mierniczymi.** Seria „Będę Fachowcem”. 1955, s. 32, zł 1.70
- Pawlikowski J.: **Struganie.** Seria „Będę Fachowcem”. 1954, s. 42, zł 2.40
- Pawlikowski J.: **Struganie i strugarki.** 1950, s. 100, zł 4.70
- Pilarczyk J.: **Kurs spawania elektrycznego w pytaniach i odpowiedziach.** Wyd. 4. 1954, s. 91, zł 2.50
- Piotrowski P.: **Najprostsze roboty tokarskie w kłach.** 1954, s. 88, zł 4.—
- Piotrowski P.: **Obróbka metali pilnikiem.** Seria „Będę Fachowcem”. 1954, s. 87, zł 4.90
- Piotrowski P.: **Ślusarstwo.** Wyd. 2. 1954, s. 156, zł 9.—
- Piwoński T.: **Formowanie za pomocą modeli uproszczonych.**
- Piwoński T.: **O czym powinien wiedzieć rdzeniarz.** 1953, s. 84, 1955, s. 155, zł 5.—
- Staub F.: **Zastosowanie mikroskopu do badania stali i żeliwa.** Wyd. 2. 1954, s. 63, zł 3.—
- Staub F.: **Zastosowanie mikroskopu do badań stopów metali nieżelaznych.** 1955, s. 112, zł 14.—
- Świątek J.: **Pomoc przy obsłudze żeliwiaka.** Seria „Będę Fachowcem”. 1954, s. 47, zł 2.—
- Szupp B.: **Kurs spawania acetylenowego w pytaniach i odpowiedziach.** Wyd. 5 niezmiennione. 1953, s. 108, zł 4.—
- Terman E., Turin M.: **Szybkościowe metody pracy tokarza H. S. Bortkiewicza.** Tłum. z ros. S. Grzymałowski. 1950, s. 60, zł 3.—
- Voellnagel A.: **O warsztatowych narzędziach mierniczych.** Seria „Będę Fachowcem”. 1954, s. 56, zł 2.—
- Winogradow L.: **Podstawowe wiadomości dla ustawiaczy tłoczników.** Tłum. z ros. R. Baranowicz. 1951, s. 60, zł 3.—
- Witkowski J.: **Szkicowanie techniczne.** 1953, s. 67, zł 3.50
- Zieliński P.: **Ładowacz żeliwiaka.** 1955, s. 59, zł 2.20

Energoelektryka i przemysł elektrotechniczny — wybór

- Dobrowolski T.: **Światłówka i jej zastosowanie.** 1955, s. 71, zł 3.20
- Elbaum J., Reicher J.: **Elektryczne aparaty rozruchowe i regulacyjne. Montaż — obsługa — naprawa.** 1954, s. 215, zł 12.—
- Godlewski G.: **Stacje transformatorowe-rozdzielcze napowietrzne. Budowa i montaż.** 1955, s. 256, zł 20.—

Grabowski Z.: **Napowietrzen linie elektromagnetyczne. Budowa i eksploatacja.** 1955, s. 256, zł 20.—

Lis B.: **Liczniki energii elektrycznej. Działanie — użytkowanie — instalowanie** 1953, s. 140, zł 7.50

Nazarewski J.: **Racjonalizatorstwo w Zakładach Wytwórczych Aparatów Wysokiego Napięcia im. J. Dymitrowa** 1955, s. 112, zł 5.50

Pyszkowski L.: **Instalacje elektryczne przewodem kabelkowym** 1954, s. 43, zł 3.—

Skonieczny M.: **Elektryczne przyrządy pomiarowe.** 1955, s. 100, zł 5.50

Szałek R.: **Światłówki. Działanie — montaż — eksploatacja** 1954, s. 59, zł 3.50

Urbanowicz H.: **Posługiwanie się schematami w energoelektryce** 1955, s. 92, zł 4.10

Żołędziowski S.: **Próby stanu izolacji kabli elektroenergetycznych** 1954, s. 44, zł 3.—

Życki Z.: **Obsługa silnika synchronicznego** 1954, s. 61, zł 3.50

Teleelektryka — wybór

Baranowski J.: **Bezpieczna obsługa radiowęzła.** Bibl. Radiomechanika 1955, s. 79, zł 3.—

Batrakow A. W., Kłopow A. J.: **Poznaj odbiornik telewizyjny.** Tłum. z ros. W. Rabęcki 1955, s. 59, zł 2.50

Bodak S. I.: **Wskazówki do montażu aparatury radiowej** 1955, s. 170, zł 8.—

Kłopow A. J.: **Telewizja.** Tłum. z ros. W. Rabęcki. 1955, s. 89, zł 4.20

Szczurek M.: **Poradnik radioamatora** 1954, s. 463, zł 28.—

Chemia — wybór

Aleksandrowicz A.: **Wskazówki dla początkującego laboranta.** Bibl. Laboranta 1954, s. 40, zł 1.50

Bielawa M.: **Warzelny w fabryce farb i lakierów.** Seria „Będę Fachowcem” 1955, s. 56, zł 2.—

Bielecki S.: **Przyrządy do pomiaru ciśnienia i temperatury.** 1955, s. 80, zł 4.—

Buczyło E.: **Co powinien wiedzieć pracownik obsługujący nitrator.** 1954, s. 44, zł 2.—

Buczyło E.: **Suszenie w przemyśle chemicznym.** Seria „Będę Fachowcem”. 1954, s. 44, zł 2.—

Chmielecki A.: **Wulkanizacja opon i dętek.** 1955, s. 72, zł 3.—

Czajkowski L.: **Wskazówki dla obsługujących mieszarkę samoczynną.** Seria „Będę Fachowcem”. 1954, s. 44, zł 2.—

Gdynia J., Kacuga Z., Pałys K.: **Surowce do produkcji kwasu siarkowego.** Seria „Będę Fachowcem”. 1954, s. 50, zł 2.50

Kobulin N.: **Wskazówki dla gotowacza lakierów.** Tłum. z ros. E. Zawada. 1951, s. 60, zł 2.70

Kozulin N.: **Wskazówki dla przecieracza farb.** Tłum. z ros. E. Zawada. 1951, s. 56, zł 1.80

Leszczyński S.: **Obsługa pieców wapiennych i lasowników wapien.** Seria „Będę Fachowcem”. 1955, s. 59, zł 2.50

Najberg M.: **Obsługa akumulatorów ołowianych.** Seria „Będę Fachowcem”. 1954, s. 59, zł 3.20

Raczkowa Ł. W.: **Naprawa opon samochodowych.** Tłum. z ros. R. Bojarzyński. 1955, s. 93, zł 4.50

Riedl W.: **Jak mierzymy ciśnienie i temperatury w przemyśle.** 1954, s. 50, zł 3.—

Siekawanow S.: **Krótki zarys procesu karbonizacji przy produkcji sody kaucynowanej.** Tłum. z ros. I. Płoński. 1951, s. 81, zł 4.50

Stapf H.: **Podstawy chemii i technologii dla zatrudnionych w przemyśle.** Tłum. z niem. Z. Bańkowski. 1953, s. 376, zł 28.50

Weaver E. C., Foster L. S.: **Chemia otaczającego nas świata.** Tłum. z ang. H. Zamoyska i T. Zamoyski. 1950, s. 158, zł 7.70

Zasławski Z.: **Wskazówki dla obsługujących filtry w zakładach sodowych.** Tłum. z ros. K. Piętka. 1952, s. 50, zł 4.—

