

HUTNIK

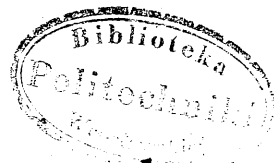
CZASOPISMO POŚWIĘCONE SPRAWOM HUTNICTWA POLSKIEGO

ROK XIII

KATOWICE 1946

ZESZYT 3

Dr. inż. górn. KAROL BOHDANOWICZ
honorowy Profesor Akademii Górniczej.



Dzisiejszy stan wiedzy o złożach

Tematy, poruszone w niniejszym artykule stanowią częściowo ciąg dalszy tematów, dotyczących złóż natury magmatycznej (Bohdanowicz, *Przegląd Górniczy*, 1945, Nr. 7 i 1946 Nr. 1 — §§ 1, 2, 3, 4. Inne części — §§ 5, 6, 7, 8 — podają krótkie streszczenie materiału faktycznego i teoretycznego o niektórych złożach odnoszących się do typu „red beds” przeważnie w Stanach Zjednoczonych i Z. S. S. R. W dostępnej niemieckiej literaturze o złożach miedzi w utworach permskich Dolnego Śląska podkreślany jest często ich związek ze znanym typem Mansfelda, lecz faktycznego materiału i ścisłych spostrzeżeń w tym kierunku nie mamy.

Bynajmniej nie przesądzam, że złoża miedzi na Dolnym Śląsku mogą należeć do typu red-beds, lecz uważam za wskazane, poznać młodych geologów i hutników na kilku przykładach z typem złóż miedzi bardzo rozpowszechnionym, którego nie należy usuwać z pola rozważań geologicznych i hutniczych.

§ 1. Geologia złóż surowców mineralnych osiągnęła pewną odrębność w cyklu nauk geologicznych: z punktu widzenia materiału swych badań; przez rozszerzenie badań poza zwykłe metody badań geologicznych na inne metody petrograficzne nie tylko za pomocą przekrojów przeźroczystych, lecz przeważnie w świetle odbitym dla materiału nieprzeźroczystego; w dążeniu do odtworzenia typu roztworów, ich związku z tymi lub innymi skałami danego obszaru, drogi migracji tych roztworów do miejsca nagromadzenia z nich pierwotnego materiału złoża i dalszych przeobrażeń tego materiału do jego stanu teraźniejszego. Obejmuje to historię powstania złoża, jako ciała odrębnego od utworów otaczających, czyli całości kształt jego genezy; zmusza to do rozważań

o procesach fizyko-chemicznych w stopniu większym niż w dziedzinach geologii fizycznej i chemicznej (dynamicznej), co zbliża geologię złóż raczej do petrologii, niż do petrografii. Wiedza o złożach surowców mineralnych, jak każda dziedzina wiedzy stosowanej, ma na widoku również użyteczność wyników swych dochodzeń. Ta użyteczność dla gospodarki narodowej i światowej nie może być ujemną cechą tej dziedziny wiedzy, bo utylitaryzm, użyteczność, jest etycznym postępowaniem i dążeniem każdego człowieka ku podniesieniu dobrobytu społecznego, a nie poszczególnych osób¹⁾.

Dążenie do powodzenia materialnego ze strony przedsiębiorców i zjednoczeń przemysłowych było tylko bodźcem do poszukiwań i eksploatacji złóż surowców mineralnych; za nadużycia na korzyść własną nie może być odpowiedzialna wiedza stosowana, zachowująca zawsze swe cechy utylitarne.

Po osiągnięciu znacznego powodzenia w ciągu drugiej połowy 19 w. napotkano nieoczekiwane trudności przy poszukiwaniach nowych złóż; na dawno znanych obszarach górniczych wydajność złóż surowców metalicznych gwałtownie spada, złoża stają się coraz bardziej rzadkie; rozpowszechnione koncepcje geologiczne zawodzą, a pomysłowość techniczna nie zawsze może dać sobie radę z nieznanymi dotychczas formami wykształcenia złóż, jak rudy

¹⁾ Nie można nie przypomnieć, że w jednym z najwcześniejszych dzieł początkowego okresu geologii złóż (Am. Burat, *Théorie des gites métallifères*, Paris 1845, str. 1) znajdują się słowa: „L'étude des gites métallifères est une des plus attrayantes de la Géologie, ces gites constituent en effet des phénomènes spéciaux qui semblent en dehors des lois ordinaires de la structure et de la composition du globe; en outre de l'intérêt scientifique qui s'y rattache, le puissant mobile de l'utilité vient encore ajouter au désir d'investigation. Il est d'ailleurs peu de circonstances où les observations géologiques puissent être faites avec autant de précision et de détail”.

rozproszone i ich mała — zdawało się wydajność, jak złoża ropne, nie występujące na formach tektonicznych, dla nich, zdawało się, koniecznych (siodła, uskoki). Zaznaczyło się pewne niezadowolenie w stosunku do czynników, od których oczekiwano czuwania nad postępem nauk geologicznych. Wielki przemysł zwątpił nawet w pomoc geologii; charakterystyczne było w St. Zjedn. w r. 1909 wystąpienie Zjedn. który na podstawie statystyki kopalni Hoover'a, inż. górń. i byłego prezydenta Stan. nianej z końca w. 19 przyszedł do wniosku, że z wielkiej ilości kopalń, założonych na żyłach, tylko około 6% pozostało rentującymi się na głębokości większej od 625 m; 80% poprzednio rentujących się kopalń straciło swoją dochodowość przy głębokości większej od 470 m, największa zaś liczba kopalń została wyczerpana na głębokościach mniejszych od 160 m. Głębokość przedłużenia złoża bez uwzględnienia jego geologicznego charakteru właściwie nic nie mówi, a statystyka geologiczna, przynajmniej dla Au i Cu stwierdza, że największa produkcja tych metali ze złóż typu żył pochodzi obecnie z głębokości raczej większych, a nie mniejszych.

Odpowiedź na pytanie, czy kopalnia zatrzymana na ubogiej strefie, jest już wyczerpana, czy też głębiej można byłoby spotkać jeszcze jakieś bogatsze partie, można otrzymać tylko na podstawie znajomości typu złoża i jego geologicznych stosunków. Dla złóż monometalicznych plutonicznych systematyczne zmniejszenie przepuszczalności skał, może służyć za najbarprzyczyn litologicznych, jak chemiczny skład szenie wydajności, o ileby to nie zależało od dziej decydujące kryterium. Jednak i na takich złożach bywały przykłady, że wskutek zjawiska uchylenia (pitch) smugi czy kominu z kruszcami bogatszymi wśród biednej masy całej żyły można spotkać bogatsze partie w kopalni, zdawałoby się, już wyczerpanej, jak na przykład monometaliczne typu mezotermalnych pozłotonośnej strefie Mather Lode w Kalifornii na głębokości około 1800 m; takie głębokie złoża wystają w warunkach geologicznych więcej jednorodnych.

Geologiczne warunki, usposabiając do większego tworzenia bogatych partii kruszców, jak w złożach typu epitermalnych, nie sprzyjają zachowaniu się złóż na znacznej głębokości, np. na złożach Au i Ag Węgier, Transylwanii.

Był czas po okresie odkrycia w Stanach Zjedn. wielu złóż na obszarach skał wulkanicznych w Newada i Kolorado — kiedy uważano — że nawet na złożu, powstałym w związku z kilku fazami (epokami) wulkanicznymi, właściwe bogactwo złoża zależy od ostatniej epoki wulkanizmu³⁾. Obecnie wiemy, że najbogatsze złoża (Au, Cu, Pt, Pb, Zn, Fe) powstały w związku ze zjawiskami plutonicznymi, a nie wulkanicznymi i w głębokościach pierwotnych znacznie od tych, na jakich znajdujemy je dziś, a samo pojęcie złóż „wulkanicznych” ujemuje się teraz inaczej, niż przed dwudziestu czy trzydziestu laty.

We wszystkich krajach systematyczne badania geologiczne ziem kraju, ogólne i specjalne w celach gospodarczych, stanowią zadania państwowych służb geologicznych (Service, Survey, Anstalt). Niejednokrotnie podejmowali geolodzy kwestię najbardziej celowego kierunku prac takich organizacyj państwowych w interesie uprzemysłowienia kraju. W Stanach Zjedn. dyskusja na ten temat ciągnie się od r. 1910, kiedy prof. Irving⁴⁾ podkreślił dwa kierunki badań, pożądane w dziedzinie wiedzy o złożach: jeden, ograniczający się do metody geologiczno-opisowej, dającej wszechstronne zbadanie złoża bądź całego obszaru kruszcowego, możliwie z różnych punktów widzenia, wynikających z różnych zagadnień geologicznych; drugi wyraża się w badaniu pewnego zasadniczo ważnego zagadnienia w zastosowaniu do możliwie większej ilości złóż. Irving uważał, że w działalności U. S. G. Surv. istnieje zdecydowana przewaga kierunku pierwszego na niekorzyść drugiego, który według niego był ważniejszy nie tylko z punktu widzenia teoretycznego lecz również praktycznego. W miarę postępu wiadomości geologicznych o kraju wartość pierwszego kierunku stopniowo zmniejsza się, bo od nagromadzenia materiału faktycznego samo przez się przechodzi się do porównawczego zestawienia grup i typów złóż.

Lindgren natomiast był zdania, że należy wyróżnić trzy kierunki, konieczne przy organizacji badań surowców: opisowy, porównawczy i badania poszczególnych zasadniczych zagadnień. Przy porównawczym zestawieniu występuje nierzadko konieczność ponownego zbadania starych obszarów górniczych, lecz z uwzględnieniem nowych poglądów w stosunku do genezy złóż, co wyraźnie zaznaczyło się w pracach geologów U. S. G. Survey. Krytycz-

³⁾ Hoover, Principles of Mining. New York 1909.

⁴⁾ T. Rickard, Persistence of Ore in Depth. Trans. Inst. a. Metal. Eng. XXIV. 1901. Ore-Deposits. Eng. a. Min. Journ. New York 1903.

⁵⁾ Economic Geology — 1910, 7—8 i 1911, 1, artykuły prof. J. D. Irvinga i W. Lindgrena.

ne rozważania zasadniczych zagadnień geologicznych, co zawsze miało pomyślny praktyczny wpływ, wynikają ze ścisłych obserwacji. Zestawienie licznych obserwacji może dać istotne wyniki, jeżeli same obserwacje będą jakościowo bez zarzutu.

Ze strony inżynierów ruchu kopalnego wypowiedziano żądania co do konieczności również prac kompilacyjnych, dających zestawienia niejednakowych obserwacji, lecz prawidłowo z sobą skoordynowanych i krytycznie ocenianych. Nie można nie przyznać słuszności takiej opinii; taki właśnie cel mają podręczniki w każdej dyscyplinie naukowej i nie ulega wątpliwości znaczenie takich prac dla praktyków. Oczywiście, kompilacji takich nie należy rozumieć jako rodzaj popularyzacji zagadnień np. praktycznej geologii. W przemysłach górniczych chętnie przyznawano konieczność badań warunków zdrowotnych miejscowości kopalnianej, nie wysilając się na dochodzenie przez swe czynniki kierownicze właściwych przyczyn rozpowszechnienia w danej miejscowości tych lub innych chorób. W tych samych gałęziach przemysłu ich kierownictwo nie spieszyło przyznać, że dla odpowiedniego zastosowania w ich przemyśle wyników badań geologicznych, wykonywanych przez geologów każdej państwowej służby geologicznej, nie są jeszcze dostateczne wiadomości technika lub inżyniera górniczego, że dla takiego zastosowania zdrowy przemysł musi korzystać z pracy własnych geologów, jako przedstawicieli wolnego zawodu geologicznego. Pomimo, że w Stanach Zjedn. oprócz federalnej służby geologicznej istnieją w wielu uprzemysłowionych stanach stanowe służby geologiczne, nawet tak rozwinięta i szeroka sieć placówek geologicznych nie mogła zaspokoić bieżących zagadnień geologiczno-górniczych.

Od czasu tej dyskusji wiele zmieniło się nie tylko w krajach wielkich możliwości, lecz również w krajach terytorialnie niewielkich, jak Węgry, Jugosławia, Czechosłowacja, Polska, Holandia macierzysta, Finlandia i wiele innych; w zależności od miejscowych przeważających warunków geologicznych powstały powszechnie kadry geologów zawodowych (naftowych, węglowych, kruszcowych, ceramicznych, hydrogeologów). Niektóre zrzeszenia zawodowe w Stanach Zjedn., jak zrzeszenie geologów naftowych, oraz innych, pracujących w całym zakresie geologii ekonomicznej, mają kodeksy etyczne, obowiązujące geologów pomimo zależności ich pracy od przedsię-

biorstw, do utrzymania godności zawodowej w stosunku do pracodawców bez przesady i umniejszenia znaczenia geologii dla produkcji surowców mineralnych. Bieżące zagadnienia górniczo-geologiczne są właściwie obowiązkiem organizacji bezpośrednio zainteresowanych w korzyściach przedsiębiorstw. W r. 1900 w Anaconda Mining Co (Butte Montana) geolog Winchell zorganizował pierwszą ekipę geologów kopalnianych w oparciu o prace krótko przed tym wykonane tam przez grupę geologów państwowych pod kierownictwem znanego geologa S. F. Emmons'a. Z biegiem czasu powstał w Anaconda Mining Co oddział geologiczno-inżynierski, zatrudniający w r. 1928 15 geologów, 44 inżynierów do opróbowania złoża, 67 pobieraczy próbek, 11 kreślarzy. Podobnie w innych przedsiębiorstwach górniczych, przekonawszy się o postępie produkcji, uzyskanym na podstawie badań U. S. G. Surv. bądź po studiach specjalnych zaufanych doradców, zaczęto organizować kopalniane służby geologiczne (Tintic Stand. Min. Co., Cananea Consol. Copp. Co., Homestake Min. Co. i in.).

§ 2. Wielostronność zjawisk geologicznych, korelatywny (wzajemny) stosunek każdego z nich do wielu innych, nie zawsze jeszcze dostatecznie uświadomiony, były oddawna przyczyną pewnej ostrożności wniosków geologicznych i wielkiej samokrytyki poszczególnych geologów. Lyell, Darwin, Suess, Karpiński, Dana, Dutton, F. Richtofen, W. M. Davis, J. H. L. Vogt, J. Sederholm, Lindgren mogą służyć za wzór takiej naukowej samokrytyki, każdy swej dziedzinie. Znaczne postępy geologii stosowanej i wiedzy o złożach w okresie do r. 1926 nie powstrzymały geologów w Stanach Zjedn. od krytyki osiągniętych postępów w stosunku do zasadniczych zagadnień wiedzy teoretycznej o złożach. W r. 1926 w sekcji geologicznej „Narodowej Rady Badań“ (National Research Council) powstała myśl zwołania komisji pod przewodnictwem Lindgrena dla rozważenia procesów powstawania złóż surowców mineralnych. Komisja rozpoczęła pracę od wyjaśnienia stanu badań teoretycznych, dotyczących się tych zagadnień. W sprawozdaniu komisji⁵⁾ przytoczono, że na ogólną liczbę 1400 prac, ogłoszonych w r. 1928 w Ameryce Północnej, z dziedzin geologii, mineralogii i paleontologii, znaczna część przypada na geologię ekonomiczną. Stosunkowo mniejsza liczba dotyczy badań teoretycznych, jeszcze mniejsza jest liczba prac, poświęconych dochodzeniu powstawania złóż. W r. 1926 było 179 prac

o powstawaniu złóż; na złoża w Stanach Zedn. przypada 106, na złoża Kanady — 56, na Meksyk, Antyle i Amerykę Środkową — 17; kilka artykułów poświęcono Ameryce Południowej. Ze 179 prac tylko 25% jest przyczynkami, dającymi nowe i ważne materiały badawcze, lecz otrzymane w wyłącznie ekonomicznych zamiarach. Jak na przemysł, dający rocznie rafinowanych metali o wartości do 2.000.000.000 dol., zainteresowanie dochodzeniami naukowymi w stosunku do złóż surowcowych okazuje się niespodziewanie małe i świadczy o godnym pożałowania braku zrozumienia wartości badań naukowych. Wyjątkami są przyczynki, które miały pierwotne znaczenie teoretyczne; zamiary ekonomiczne były zwykle bezpośrednim celem i przytłaczająca większość prac była prześlągnięta duchem utylitarnym (The utilitarian spirit is rampant), według opinii Lindgrena.

Badawcze prace dla postępu wiedzy o złożach muszą być prowadzone systematycznie, aby mogły doprowadzić do wniosków i uogólnień. Brakowało jednak dostatecznych wysiłków i środków w tym kierunku w porównaniu ze środkami, którymi rozporządzają nauki fizyczne, chemiczne, rolnicze i medyczne.

Takie dochodzenia muszą iść w kilku kierunkach, mianowicie w kierunkach:

1. Zagadnienia w stosunku do przypuszczeń i dokładności definicji podstawowych.
2. Rozmieszczenia złóż i ich stosunku do otaczających skał.
3. Podstawowych cech budowy złóż.
4. Cech mineralogicznych i chemicznych.
5. Badań fizyko-chemicznych w stosunku do migracji roztworów, procesów osadzania i koncentracji rud.

ad 1. Wiedza o złożach postępuje nie tylko od faktu do faktu, lecz również od jednego wybranego założenia do drugiego; zdarzało się, że takie przypuszczenia, dające podstawę dalszych szerokich wniosków, pozostawały często ukryte i zapomniane. Konieczne jest wyjaśnienie takich przypuszczeń, jak również dokładnych definicji, np. niektórych procesów geologicznych, struktur i form często powtarzanych bezkrytycznie. Za przykład mogą służyć takie wyrazy, jak „dajki” i „żyły”, „pneumatolityczny” i „pneumatoliza”, używane często w znaczeniu niejednakowym.

Do takich wyrazów należą: „zastąpienie” (metasomatyzm), dyfuzja, stan koloidalny, tem-

peratura krytyczna, osady pneumatolityczne, wyciągi magmatyczne, minerały deuteryczne, lotna materia. Byłoby wskazane sporządzenie listy właściwego użytku takich wyrazów.

Przemiany mineralogiczne w składzie skał magmowych, a po części również w otaczających skałach osadowych są ogólnie znane. Do takich przemian należą np. albityzacja (przeistoczenie anortytowych plagioklazów w albity), serpentynizacja, chlorytacja, otalkowanie (w związku ze skałami żelazo-magnezowymi w ich składzie mineralogicznym), epidotyzacja (przeistoczenie glinokrzemianów w masę epidotu i kwarcu), mirmekityzacja (odrębny typ przerastania plagioklazu potasowego i kwarcu) i wiele innych. Zjawiska te mogą być wynikiem działalności roztworów w stanie gazowym bądź płynnym, które wydzielają się jeszcze z tejże skały po jej ostatecznym zestaleniu, bądź niezależnie od niej od czynników zewnętrznych, włącznie do wód meteorycznych. Sederholm⁶⁾, zastanawiając się nad różnymi zjawiskami tego rodzaju, przyszedł do wniosku, że „pożądane” jest rozróżnić metamorficzne zmiany w skałach, należące do późniejszego okresu jej przeistoczenia wtórnego w najściślejszym znaczeniu słowa i inne związane bezpośrednio z dalszym ciągiem zestalenia magmatycznego roztworu samej skały”. Te ostatnie proponuje on nazwać deuterycznymi (deuteric), jako odrębne od przemian wtórnych (w ścisłym znaczeniu).

Termin pochodzi od greckiego „deuteros”, czyli wtórny; należy rozumieć przez niego w myśl Sederholma odróżnienie wtórnych zmian w skałach, a zwłaszcza w złożach mineralnych, jednych jako hypogeniczne (kruszcze pierwotne — protore) i drugich jako supergeniczne. W stosunku do samej skały i złoża jedne i drugie są wtórnymi⁷⁾. Minerały deuteryczne są przyrody hypogenicznej, powstałe na skutek reakcji między minerałami już ukształconymi i roztworami końcowego stadium magmatyczno-emanacyjnego z tej samej skały. Roztwory mogą być gazowe lub płynne, rozchodzące się przez dyfuzję i filtrację wśród masy w stanie już stałym lub niemal stałym, jednak wciąż gorącej.

⁶⁾ Sederholm, On Synantetic Minerals a. Related Phenomen. Bull. Comm. Geol. de Finlande, 48, 1916. — Synantetycznymi nazwał on minerały ukształtowane wspólnie reakcją w kontakcie dwóch innych minerałów, np. w tak zwanych „obwódkach”, reaction rims, kelafitach itp.

⁷⁾ Bohdanowicz, Geologia Stosowana, Kraków, 1934.

⁵⁾ W. Lindgren, Report of the Committee on Proce-

Minerały deuteryczne mogą powstawać w kontaktach minerałów wykształconych w postaci ich wzajemnych przerostów⁸⁾. Do takich należą często epidot, orthit (cerowy epidot), magnetyt, tytanit i inne.

Minerały powstałe wskutek działalności roztworów po okresie magmatycznym danej skały, albo pochodzące od intruzji innej magmy, bądź w związku z obrotem wód meteorycznych i procesów wietrzenia — nie mogą być przyjmowane za deuteryczne⁹⁾. Wyodrębnienie minerałów deuterycznych nie zawsze jest jednak łatwym.

ad 2. Cenne uogólnienia mogą być wynikiem badań złóż na każdym większym obszarze, stanowiącym określoną jednostkę geologiczną albo fizjograficzną jednostkę. Wiele spostrzeżeń znajduje się w starej literaturze monograficznej i znajomość jej może odkryć wiele wartościowych materiałów.

Brakuje również zestawień rozmieszczenia poszczególnych rodzajów złóż na większych jednostkach. Rozmieszczenie takich złóż może być w pewnej zależności od ich genezy i w wielu przypadkach może być zadaniem przedwstępnym do dalszych badań.

Inną grupę zadań o bezpośrednim gospodarczym znaczeniu stanowią prace dotyczące zasobów złóż, stopnia ich wyczerpania, widoków zwiększenia produkcji na przyszłość, statystyki produkcji i stosunkowej wagi gospodarczej niektórych typów geologicznych złóż. Jest to szereg zagadnień koniecznych dla gospodarki narodowej poszczególnych krajów.

Ad 3. Badania morfologii złóż mogą być makro- i mikroskopowe i zająć się z wielu innymi zagadnieniami, jak teorie o powstawaniu załamania, szczelin, uskoków, pofałdowań, ich zależności od ogólnej i miejscowej tektoniki; związku z batolitami (ich sklepienie i korzenie); o powstawaniu kominów (chimney), słupów (pipe) i ich stosunku do załamania w na-

stępstwie zatamowania mineralizacji, budowa soczewkowata w skałach osadowych i w skałach typu wysokich temperatur (infracrustal); partie wzbogacone złóż; kryteria zjawisk zastąpienia mineralogicznego, mechanizm wtrąceń w boczne skały; wtórna łuskowatość. Więcej ścisłych obserwacji w kopalniach i mniej zwykłej polemiki w sprawozdaniach.

Ad 4. Materiałowy (mineralogiczny i chemiczny) skład kruszców jest kluczem do zagadnień genetycznych i do bezpośredniego praktycznego ich wykorzystania. Dzisiejszy postęp w metodach metalograficznego badania kruszców i węgla daje kryterium dla poprzednich wniosków w tej dziedzinie, często wątpliwych bądź wręcz mylnych. Obecnie nie ogranicza się tylko do stwierdzenia składu mineralogicznego i chemicznego, struktury paragenetyki czyli następstwa różnych minerałów kruszczowych i towarzyszących. Powstają pytania o niejednakowej postaci krystalograficznej różnych minerałów, np. chalkozynu, kalcytu w różnych złożach. Konieczne jest krytyczne ujęcie następstwa generacji. Przyjęto np. że złoto jest zawsze ostatnie w następstwie minerałów żył kwarcowych, lecz nie wiemy dokładnie, czy to uogólnienie jest istotnie słuszne. Kryteria następstwa minerałów nie są wyraźne i pomiędzy badaczami w tej dziedzinie zachodzą różnice poglądów, zwłaszcza dla złóż nie magmatycznej natury, jak ołowiu i cynku, i niektórych miedzi (w red beds).

Lindgren podkreśla godny uwagi porządek następstwa w złożach odnoszących się do magmatycznych — z początku minerały twarde, piryty, arsenki, kasyteryty, tlenki żelaza, a w końcu miękkie, jak ołów i srebro; blenda przeważnie pomiędzy pirytem a chalkopirytem; ostatni jest zwykle zespół siarczków. Odwrotny porządek następstwa jest rzadkim wyjątkiem. Prawa fizyko-chemiczne uzależniają następstwo minerałów, lecz do rozwiązania tego zagadnienia jeszcze daleko, jak również do wytłumaczenia „zonalności”; — może skutkiem zniesienia temperatury i niejednakowej rozpuszczalności siarczków?

Ad 5. Zagadnienia fizyko-chemiczne są podstawą koniecznych badań nad ruchami roztworów w skałach przez szczeliny, otwory kapilarnie, dyfuzję. Skały nie ulegające rozpuczeniu mogą być suche i nasycone wodą; w pierwszym przypadku ruch zależy od własności kapilarnych i dyfuzji, w drugim tylko od dyfuzji. Roztwory mogą być proste i złożone z komponentów elektrolitycznych, koloidal-

⁸⁾ R. Colony, The Final Consolidation Phenomene in the Crystallization of Igneous Rocks. Jour. Geol., vol. 31, 1923, str. 169—178.

⁹⁾ J. L. Gillson a. others, Adirondack Studies: the Age of certain Adirondack Gabbros a. the Origin of the Reaction Rims a. Peculiar Border Phases Found in Them. Jour. Geol. vol. 36, 1928, str. 149—163. — On the Use of the term. deuterie. Econ. Geol., XXIV, 1, 1929, 100—102.

J. J. Sederholm, The Use of the term „deuterie“. Econ. Geol. XXIV, 8, 1929, 869—871. — Wyodrębnienie minerałów deuterycznych ma znaczenie dla ustalenia czasu cyklu (czy jego fazy) magmatycznego przemiany mineralogicznej pierwotnego minerału, lecz nie stanu roztworu, więc procesu, prowadzącego do przemiany metasomatycznej.

nych i gazowych; czy następuje przy tym jakiegokolwiek oddzielenie (selekcja) komponentów i z jaką prędkością który z nich ulega absorpcji (wchłonięciu) przez minerały skał? Jak zachowują się roztwory proste i złożone wobec zmian temperatury i ciśnienia? Jak zachowują się one, kiedy zmuszone są do ruchu w kierunku przeciwnym do wzrostu gradienta temperatury (w przyrodzie do góry, ascenzyjnie). Nie wiemy ostatecznie, czy krzemionka żył kwarcowych strąca się z roztworów w stanie ruchliwej cieczy, czy w stanie stężonej galaretowatej masy (według myśli Spurra — ore magma). Wyobrażamy sobie oczywistość tego lub innego stanu, operując się tylko na doświadczeniach (według Ransome). Jak daleko po otworach kapilarnych mogą w różne skały przenikać rozcieńczone roztwory koloidalne, np. krzemionki? Teoretycznie ich zdolność musi być minimalna, a jednak przenikliwość skał może być znaczna.

W skałach ulegających rozpuszczeniu zagadnienie komplikuje się jeszcze bardziej. Jest to dziedzina studiów nad zastąpieniem przy dyfuzji w zmiennych warunkach ciśnienia, co oddawna było przedmiotem badań doświadczalnych w warunkach temperatury umiarkowanej. Badanie wpływu wysokiej temperatury i ciśnienia wymaga specjalnych zakładów. Zjawiska zastąpienia jednych siarczków przez inne, zjawiska serpentynizacji, serycytyzacji i alunityzacji, strącenia koloidalnych tlenków i siarczków metali w związku z rozpuszczalnością ich nie w zwykłej temperaturze, lecz w wysokiej, nie mogą być badane bez zakładów, zaopatrzonych w urządzenia do skomplikowanych prac badawczych chemicznych i fizycznych.

Dzisiejszy stan wiedzy o złożach wymaga pracy na drodze uzgodnienia, uogólnienia i badań fizyko-chemicznych raczej, niż tylko opisanie poszczególnych złóż i obszarów górniczych. Potrzebna jest współpraca pomiędzy geologami różnych specjalności i geologami z jednej, a fizykami i chemikami z drugiej strony. Wysiłki pojedyncze są już niewystarczające.

Sprawozdanie Lindgrena i niektóre myśli Ransome¹⁰⁾ nie pozostały jednak bez wpływu na znaczne ożywienie teoretycznych badań geologicznych w następnym dziesięcioleciu.

W okresie 1933 — 1938 ogłoszono w czasopiśmie *Econ. Geology* i w wydawnictwach Am.

Inst. of. Min. a. Metall Eng. prace dotyczące różnych zagadnień geologii teoretycznej w związku z genezą złóż. Niektóre z takich niewielkich przyczynków wymagały zmudnych kilkuletnich prac w zakładach doświadczalnych, coraz lepiej wyposażonych w kosztowne aparaty doświadczalne; ponowne badania terenowe wielkich obszarów górniczych i w kopalniach nasuwają coraz bardziej uzasadnione uogólnienia.

Dowody geologiczne polegają często na systematycznym gromadzeniu i krytyce faktów mniej więcej — zdawałoby się — niezgodnych z sobą, dopóki dowody zebrane z jednej strony nie przeważą zupełnie wyraźnie faktów przeciwnych, kiedy „przypuszczenie” zaczyna przybierać znaczenie „oczywistości”. Takie logiczne rozumowanie może okazać się jednak zwodne w dzisiejszym stanie naszej wiedzy; złudzeń należy unikać, bo nie suma faktów, lecz ich korelacja ma większe znaczenie. Pomimo nagromadzenia „faktów oczywistych” na korzyść opinii, że większa część siarczków stoi w związku z magmatycznym pochodzeniem roztworów, tego czynnika migracji, pozostaną wątpliwości, póki nie znajdziemy niezbitych dowodów ich pochodzenia magmatycznego, bądź mieszanego, ich charakteru cząsteczkowego bądź koloidalnego kwaśnego bądź zasadowego, w stanie cieczy bądź gazowym, ich selekcji na drodze migracji; ta lub inna hipoteza opierać się będzie na przypuszczeniach, rozważaniach nad materiałem i procesami dokładnie nieznanymi.

Kwaśność i zasadowość roztworów określa się w chemii koncentracją „pH”, czyli jonu wodoru. Geolog nie ma możliwości stosować tego do roztworów kruszcowych i przewidywania wyników jonizacji w warunkach wysokiej temperatury i roztworów złożonych, bo nawet chemia niewiele wie o roztworach prostych w temperaturach ponad 100° C. W geologii przyjmuje się roztwory za kwaśne, gdy zawierają one mocne kwasy — hydrochlorowy, hydrofluorowy bądź siarkowy. Zasadowymi nazywa się roztwory przy nieobecności wolnych mocnych kwasów, chociaż mogą one zawierać jeden albo kilka słabych kwasów, jak krzemionkowy, hydrosiarkowy, węglowy, borowy. Takie dowolne rozgraniczenie nie liczy się z tym, że gorące źródła zasadowe mogą zawierać dużo wolnego kwasu węglowego i hydrosiarkowego i właściwie nie są zasadowe (alkaliczne). Według Lindgrena i innych obecność serycytu, tak charakterystycznego sodowego i

¹⁰⁾ F. L. Ransome, *Directions of Progress in Economic Geology*. *Econ. Geology*, XXIII, 2, 1928. President address before the Soc. of Economic Geologists.

potasowego minerału w produktach rozkładu w złożach kruszcowych, może być dowodem zasadowego charakteru roztworów; nierozpuszczalne siarczki Hg, Au, Fe, As, Sb mogą być rozpuszczane w postaci podwójnych soli siarczków alkalicznych z Na_2S i K_2S . Inne metale nawet w postaci koloidalnych podwójnych siarczków nie są właściwie rozpuszczalne w warunkach laboratoryjnych. Zdaniem jednych geologów, wody źródeł gorących zawierają albo podwójne rozpuszczalne sole siarczków, albo w stanie koloidalnym siarczki dają strącenia siarczków z alkalicznych węglanów, chlorków i siarczanów. Z punktu widzenia geofizyki (Bowen) roztwory kruszcowe muszą mieć charakter podobny do emanacji wulkanicznych, więc kwaśnych. Według Lindgrena i Fennera roztwory kwaśne przechodzą przy wyjściu z masy magmatycznej prędko w stan obojętny przez reakcje ze skałami bocznymi, i dochodzą do powierzchni w stanie wód zasadowych. Nie może Lindgren zgodzić się z poglądem Bowena, że większa część złóż kruszcowych powstaje na głębokości z roztworów kwaśnych¹¹⁾. Według Schmedemana¹²⁾ w produktach rozkładu skał stosunkowo rzadko spotykane są minerały z radykałem mocnych kwasów, co przemawiałoby raczej na korzyść roztworów zasadowych, a występowanie minerałów siarczanych (anhydryt, alunit, glinokrzemiany) tłumaczono warunkami miejscowymi, pomyślnymi dla kwaśnego wylugowania. Jak daleko od swego źródła może roztwór kwaśny pozostawać bez zmiany, Jeżeli minerały kwaśne występują w obfitości, logicznie rozumując można przypuszczać, że miejsce strącenia znajdowało się nie tak daleko od źródła roztworów i ich wyjścia z magmy. Przeważnie minerały te występują obecnie blisko powierzchni ziemi, więc w okresie powstawania złoża ujście roztworów i obszar wulkaniczny musiały być blisko.

¹¹⁾ Lindgren, Succession of minerals and temperatures of formation in ore deposits of magnetic affiliations. A. I. M. a. Met. Eng. Techn. Publ. 713, 1936, str. 6.

Bowen, The broader story of magmatic differentiation briefly told. Ore dep. of. the Western States. Lindgren Volume, 1933, 106—128.

Fenner, Pneumotolytic processes in the formation of minerals a. ores. Idem, 58—106.

¹²⁾ O Schmedeman, Notes on the chemistry of ore solutions. Econ. Geol. XXXIII, 8, 1938.

Cały ciężar udowodnienia genezy złóż z pierwotnych kwaśnych roztworów i zaciśnięcia charakteru roztworu do miejsca dzisiejszego występowania ciąży na obronczak tego poglądu; wymaga to nowych przypuszczeń, uzgodnionych z innymi faktami. Na razie niektóre fakty przemawiają za prawdopodobieństwem wystąpienia metali z magmy w stanie gazowym a — chemicznie chlorków i siarczanów, migrujących dalej w stanie cieczy do i wyżej dołnych granic pola możliwych spostrzeżeń.

W złożu Cerro de Pasco, Peru¹³⁾ mineralizacja (enargit i piryt) wyraża się intensywną strefą kruszców i siarczanów (alunit, kaolinit, pomiędzy strefami słabo rozłożonych skał (chloryt—kalcyt—epidot) i przejściowych (serycyt — kwarc — piryt). Mineralogiczne cechy słabego rozkładu skał mogą świadczyć raczej o zasadowym charakterze roztworów, po których występowała natężona działalność kwaśnych, których produkty pokrywają poprzednie; roztwory płynne pierwotnie alkaliczne przechodziły miejscowo fazę kwaśną typu gejzeru, obfitą w gazy na niewielkiej głębokości. W czasie zwiększenia ciśnienia słupa wody w stosunku do ciśnienia gazu, skład wody zmieniał się na alkaliczny. Złoże jest odbudowane dopiero do poziomu 2.000 stóp i nie wiadomo, do jakiej głębokości niżej, więc czy do ujścia z magmy, intensywność kwaśnych roztworów będzie wzrastać, bądź ograniczy się tylko do pobliża powierzchni.

Inżyniera górniczego nie może nie interesować następstwo minerałów w złożach, jako jedyna droga do zrozumienia mieszaniny kruszców w rudach i do najodpowiedniejszych zabiegów przy ich wydobyciu. Analizy chemiczne rud mają wielkie znaczenie, lecz istotne następstwo daje się poznać dopiero od czasu zastosowania metody badań polerowanych przekrojów okazów. Na badaniu odłączonych okazów pseudomorfoz Breithaupt ustalił przed stu laty pojęcie o „paragenezie”, a obecnie wyniki takich badań zależą od zrozumienia zjawisk zastąpienia jednych minerałów przez drugie (metasomatyzm).

¹³⁾ Gratton a. Bowditch, Alkaline a. acid. solutions in hypogene zoning at Cerro de Pasco. Econ. Geol. XXXI, 7, 1936.

Inż. IGNACY BOREJDO.

Ultradźwięk i jego zastosowanie w metalurgii

Niebywały rozwój przemysłu w XX wieku, a szczególnie olbrzymie postępy w budowie maszyn oraz stosowanie niedopuszczalnych przedtem szybkości i naprężeń w elementach konstrukcyjnych — umożliwiło pokaźnie zmniejszenie wagi i zwiększenie pewności pracy konstrukcji mechanicznych. Osiągnięcia te stały się możliwymi tylko dzięki postępom metalurgii stali i innych metali.

Głównymi tworzywami technicznymi są metale. W dążeniu do otrzymania szlachetniejszych — w znaczeniu mechanicznym — metali, metalurgia odstępowała od produkcji metali czystych, posiadających współczynniki wytrzymałościowe niskie, a poszła w kierunku tworzenia „nowych” metali, będących stopami metali i metaloidów, których wskaźniki wytrzymałościowe są bardzo wysokie.

O długotrwałej i nienaganej pracy elementu konstrukcyjnego decyduje nie tylko skład chemiczny tworzywa, z którego jest wykonany. Niemniejsze znaczenie ma wewnętrzna jednorodność materiału, brak jam, pęcherzy, szczelin, pęknięć, niemetalicznych wtrąceń itd. Wysokie wymagania, stawiane przez konstruktorów tworzywom metalicznym, były przyczyną powstania szeregu metod, pozwalających na zbadanie wewnętrznej budowy metali, ich jednorodności, na stwierdzenie obecności lub braku wyżej wymienionych wad, bez brania próbek, t. j. bez destrukcji badanych elementów. Wymienić tu trzeba w pierwszym rzędzie rentgenografię, magnetoindukcję, metodę magnetoopilkową.

W ostatnich kilkunastu latach, a szczególnie od 1930 r. nauka rozwinęła i udoskonała nowe narzędzie, które znalazło szerokie zastosowanie do badań w różnych dziedzinach wiedzy, zarówno w przyrodoznawstwie, jak i technice. Narzędziem tym jest ultradźwięk lub inaczej — niesłyszalny głos, głos, na który nasze ucho nie reaguje, gdyż częstotliwość jego drgań jest większa od 20 kHz. Rzadko kiedy zjawisko fizyczne na przestrzeni kilku zaledwie lat zdołało opanować tyle różnorodnych dziedzin nauki, co ultradźwięk. Wystarczy zażnać, że w omawianym czasokresie ukazało się w literaturze naukowej ponad tysiąc prac, omawiających zastosowanie tego zjawiska w praktyce naukowej i przemysłowej. Między nimi nie brak i publikacji naszych rodaków.

Zjawisko prawie prostolinijnego rozchodzenia się ultradźwięku i fakt, że ciała stałe, szczególnie metale jednorodne, dzięki swej „twardości” dźwiękowej są prawie doskonale „przezroczyste” dla ultradźwięku, nasunęły myśl o jego zastosowaniu do badań elementów konstrukcyjnych większych rozmiarów, których prześwietlanie promieniami Röntgena, dzięki ich stosunkowo niegłębokiemu przenikaniu, nie jest możliwe. „Przeswietlanie” metali ultrakrótkimi promieniami dźwiękowymi pozwala na wykrycie wszystkich wyżej wspomnianych niejednorodności w materiale. Okazuje się, że fale te, natrafiając w metalu na puste przestrzenie, pęknięcia lub niemetaliczne wtrącenia, zostają od nich odbite lub absorbowane tak, iż odbiornik, umieszczony po przeciwległej — niż generator fal — stronie badanego elementu, odbiera mniej energii.

Nim przejdziemy do omawiania metod badań przy pomocy tych fal w dziedzinie nas interesującej, damy kilka wyjaśnień odnośnie ich charakteru i sposobów wytwarzania.

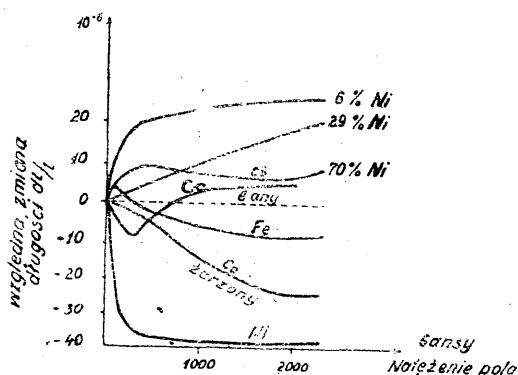
Ultradźwiękiem nazywamy fale dźwiękowe o częstotliwości wyższej, niż częstotliwość słyszalna, t. j. większej, niż 20 kHz. Obecnie można wytwarzać fale o częstotliwości do około $5 \cdot 10^5$ kHz, a zatem całkowite ich widmo obejmuje zakres 15 oktav. Wyrażone w długościach znaczy, że fale te obejmują w powietrzu ($v \approx 330$ m/sek.) zakres od 1,6 cm do $0,6 \cdot 10^{-4}$ cm, w płynach ($v \approx 1200$ m/s.) od 6 cm do $2,4 \cdot 10^{-4}$ cm, a w ciałach stałych ($v = 4000$ m/s.) od 20 cm do $8 \cdot 10^{-4}$ cm. Stąd widać, że najkrótsze fale dźwiękowe mają długość tego samego rzędu, co fale świetlne widzialnej części widma.

Istnieje kilkanaście sposobów wytwarzania fal dźwiękowych ultrakrótkich. Można je wytwarzać sposobami mechanicznymi, za pomocą piszczałek konstrukcji Edelmana, Hartmana, Holtzmana; na drodze termicznej — za pomocą iskiernika lub nałożenia prądu zmiennego na łuk elektryczny prądu stałego. Tych sposobów wytwarzania ultradźwięku nie będziemy opisywać, ponieważ dla interesującej nas dziedziny nie mają znaczenia. Opiszemy natomiast sposoby wytwarzania ultradźwięku, oparte na dwóch zjawiskach elektrycznych — na efekcie magnetostrykcji i na efekcie piezoelektrycznym.

EFEKT MAGNETOSTRYKCJI — EFEKT JOULE'A

Zamiana energii elektrycznej na energię dźwięku jest znana i znajduje w technice obszerne zastosowanie (telefonia). Użyte tutaj generatory dźwięku nie nadają się do wytwarzania fal ultrakrótkich ze względu na niską częstotliwość drgań własnych elementów, pobudzonych do drgania. Zasada, stosowana obecnie do wytwarzania ultradźwięku, jest następująca: przez wytwarzanie drgań elektromagnetycznych wysokiej częstotliwości pobudzamy do takichże drgań mechanicznych jakiegokolwiek ciała, którego drgania własne są dostosowane do pobudzającej częstotliwości.

Jeśli na przykład pręt lub rurkę z materiału ferromagnetycznego umieścimy w szybkozmiennym polu magnetycznym, równoległe do linii pola, wówczas pręt względnie rurka doznaje wydłużenia lub skrócenia, które nie zależy od znaku pola, lecz od rodzaju użytego materiału, od wielkości namagnesowania i od temperatury. Zjawisko to nazywamy magnetostrycją lub efektem Joule'a. Uzyskane w ten sposób zmiany długości są znikomo małe, ich względna wielkość jest rzędu 10^{-6} . Rys. 1



Rys. 1. Krzywe wydłużenia magnetostrykcyjnego dla Fe, Ni, Co i stopów niklu

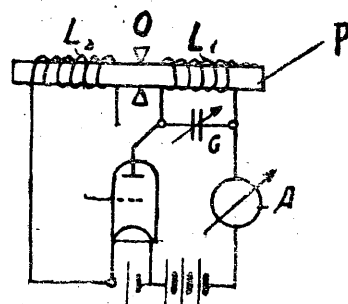
jest wykresem względnej zmiany długości dla różnych metali ferromagnetycznych w funkcji natężenia pola magnetycznego. Magnetostrykcja jest zjawiskiem odwracalnym. Jeśli namagnesowany pręt niklowy rozciągniemy, wówczas następuje osłabienie namagnesowania pręta, jeśli go ściśniemy w kierunku długości, to na odwrót — następuje wzmocnienie namagnesowania. Jeśli tedy umieścimy pręt wewnątrz cewki i poddamy go wyżej opisanym sprężystem odkształceniom, wtedy w cewce powstaną zmienne napięcia indukcyjne.

MAGNETOSTRYKCYJNY OSCYLATOR

Jeśli np. umieścimy pręt niklowy w zmiennym polu magnetycznym, wówczas pręt — na skutek okresowego namagnesowania — okresowo się skraca. Ponieważ zmiany długości są niezależne od kierunku pola, łatwo odgadnąć, że pręt nienamagnesowany będzie drgał podłużnie i osiągnie częstotliwość dwa razy większą, niż częstotliwość pola. Duże jednak odkształcenia otrzymamy, jeśli pręt namagnesujemy tak, by pracował w obszarze magnetostrykcyjnej krzywej, przy czym wtedy wystarczy, by pole nie zmieniało kierunku, lecz tylko natężenie, z czego znów wynika, że pręt będzie się odkształcał w takt zmian pola.

W wypadku istnienia rezonansu między drganiami własnymi pręta i częstotliwością wzbudzającego prądu zmiennego — amplituda drgań pręta osiągnie maksimum, a końce jego stają się ogniskami emisji fal dźwiękowych tej samej, co prąd, częstotliwości. Jest jednak możliwe otrzymanie prócz zasadniczych drgań, wyższych harmonicznych, jednak ich amplitudy są mniejsze. Amplituda drgań zasadniczych jest mniej więcej rzędu 10^{-4} l, gdzie l jest długością pręta. Maksymalna częstotliwość, dająca się tą drogą osiągnąć, nie przekracza 60 kHz.

Pręty lub rurki dla generatorów fal muszą być wykonane z metali, posiadających w wysokim stopniu nie tylko zdolność wywołania efektu Joule'a ale również wysoką wytrzymałość mechaniczną. W przeciwnym razie pręty pękają. Dlatego znalazły obszerne zastosowanie nikiel i jego stopy, najczęściej stop 36% Ni + 64% Fe i znany metal Monela (68% Ni, 28% Cu, reszta — Fe, Si, Mn i C).



Rys. 2. Schemat magnetostrykcyjnego generatora ultradźwięku.

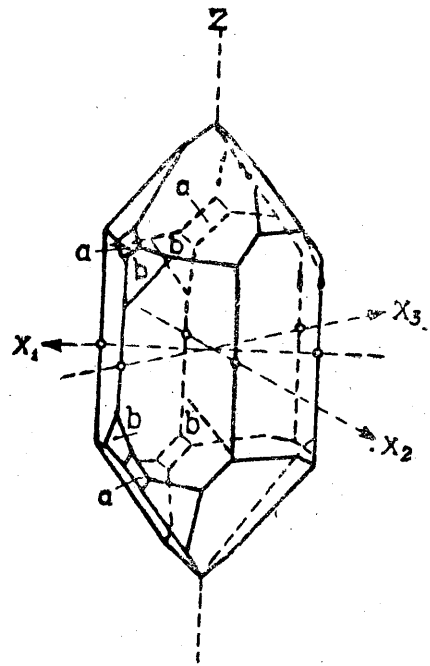
Rys. 2 przedstawia schemat jednego z prostszych typów generatora ultradźwiękowego. Na prawej części trzymanego między ostrzami. O pręta P nałożona jest cewka L_1 , która razem

z kondensatorem C tworzy obwód drgający, włączony w obwód anodowy lampy L. Na lewym końcu pręta umieszczona jest cewka L^2 , włączona w obwód siatki. Wewnętrzna średnica cewek jest taka, że pręt może się swobodnie w nich wydłużać. Opisany układ pozwala na samowzbudzenie generatora dzięki działaniu odwrotnego efektu Joule'a. Sprężyste odkształcenia pręta powodują zmiany wewnętrznego pola magnetycznego pręta, które indukują zmienne napięcia w cewce L^2 . Napięcia te poprzez siatkę sterują prąd anodowy. Amperomierz A, wskazujący natężenie prądu anodowego, wskazuje tym samym — w odpowiedniej skali — drgania pręta P.

Jak było powiedziane — generatory, oparte na opisanej zasadzie, mogą służyć do wytwarzania stosunkowo niewielkich częstotliwości.

Do zamiany wysokoczęstotliwych drgań elektrycznych na drgania mechaniczne służyć może zjawisko piezoelektryczne. Tak zwany efekt piezoelektryczny, zaobserwowany w r. 1880 przez braci P. i J. Curie, polega na tym, że przez ściskanie lub rozciąganie w określonych kierunkach niektórych kryształów pojawiają się na pewnych powierzchniach tych kryształów ładunki elektryczne. Wielkość tych ładunków jest proporcjonalna do pracy ściskania wzgl. rozciągania, ich znak się zmienia razem ze zmianą znaku działającej siły. Zjawisko piezoelektryczne zachodzi przy niżej wymienionych kryształach: kwarc, turmalin, blenda cynkowa, sól kuchenna, cukier trzcinowy i niektórych innych. Ponieważ zjawisko występuje w kryształach, należących do różnych układów krystalograficznych, widzimy, że nie jest ono związane z określoną klasą kryształów. Jednak wszystkie kryształy, w których efekt ma miejsce, mają pewną wspólną cechę, a mianowicie kryształy te posiadają jedną lub kilka osi biegunowych i nie posiadają środka symetrii. Oś biegunową nazywamy w krystalografii oś kryształu, której przedni i tylny koniec nie są równoważne lub innymi słowami: jeśli kryształ obrócimy o 180° dookoła osi prostopadłej do osi biegunowej, to jego nowe położenie nie nakrywa się z poprzednim. Uzmyslowimy to na przykładzie kryształu kwarcu, przedstawionego na rys. 3. W kryształach tym, należącym do układu heksagonalnego, rozróżniamy trzy osie biegunowe: X_1 , X_2 i X_3 , leżące w płaszczyźnie poziomej. Każda z nich łączy dwie przeciwległe krawędzie. Łatwo zauważyć, że przednia i tylna część osi nie są symetryczne względem siebie (pierwsza

nie jest odbiciem symetrycznym drugiej), ponieważ do jednej krawędzi przylegają poletka „a” i „b”, których brak przy drugiej. Czwar-



Rys. 3. Kryształ kwarcu.

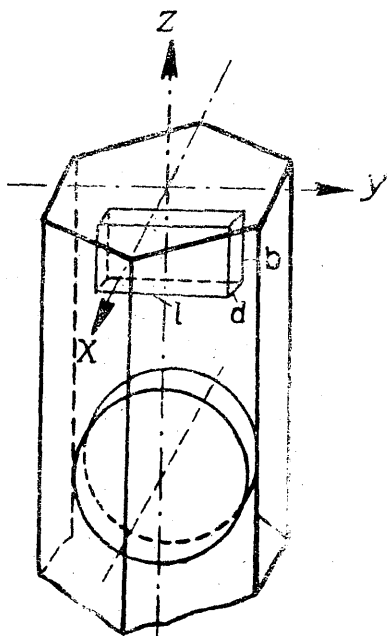
ta oś „Z” nie jest biegunową, jest to oś główna, prostopadła do płaszczyzny trzech osi poprzednich, a obrót o 180° dookoła jednej z trzech osi poprzednich, daje położenie, nakrywające się z położeniami wyjściowymi. Oś „Z” nazywamy również osią optyczną, ponieważ jest osią symetrii optycznej. Osie biegunowe nie tylko wyróżniają się pod względem geometrycznym, końce tych osi różnią się również pod względem chemicznym i fizycznym. Tak na przykład szybkość trawienia oraz charakter otrzymanych obrazów jest różny dla obu końców osi biegunowej. Zjawiskiem fizycznym, znamionym dla kierunków biegunowych, jest wystąpienie efektu piezoelektrycznego. Dla otrzymania maksymalnych ładunków elektrycznych na przeciwległych powierzchniach płytki kwarcowej nie jest rzeczą obojętną kierunek wycinania tych płytek. Najlepiej wyciąć płytkę tak, aby jej główne powierzchnie były prostopadłe do kierunku osi biegunowej, którą wtedy nazywamy osią piezoelektryczną. Rys. 4 wskazuje przykłady wycinania płytki prostokątnej i okrągłej. Poddawając działaniu sił w ten sposób sporządzone płytki otrzymujemy następujące zjawiska:

1. Ciśnienie w kierunku osi „X” ładuje obie prostopadłe do niej powierzchnie „bl” do-

datnio lub ujemnie (bezpośredni, podłużny piezoe efekt).

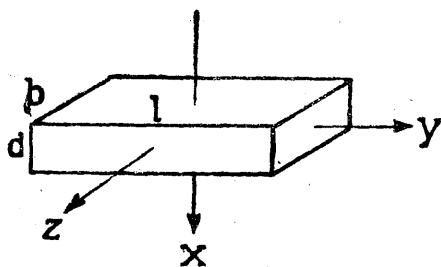
2. Rozciąganie w kierunku osi „Y” ładuje te same powierzchnie w taki sam sposób (poprzeczny, bezpośredni piezoe efekt).
3. Rozciąganie w kierunku osi „X” lub ciśnienie w kierunku osi „Y” powoduje zmianę znaku ładunków na powierzchniach granicznych.
4. Ciśnienie wzgl. rozciąganie w kierunku osi „Z” nie wywołuje żadnego efektu.

Opisany efekt piezoelektryczny jest odwracalny. Odwracalność polega na następującym: Jeśli płytkę kryształu piezoelektrycznego



Rys. 4. Sposób wycinania płytek piezoelektrycznych z kryształu.

umieścimy w polu elektrycznym tak, że oś biegunowa płytki będzie równoległa do kierunku pola, wówczas płytka dozna ciśnienia lub roz-



Rys. 4-a. Kierunki osi płytki piezoelektrycznej.

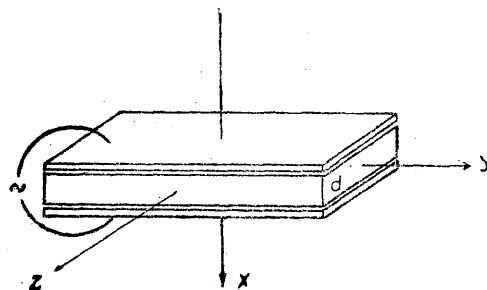
ciągania (kontrakcji lub dylatacji) w określonych kierunkach. I tu rozróżniamy dwie następujące alternatywy:

1. Dodatni ładunek na powierzchni „bl” i ujemny na przeciwległej — rozciągają kryształ w kierunku osi „X”.
2. Takie same ładunki, jak poprzednio, ścisną płytke w kierunku osi „Y”.

Zmiana znaku ładunku powoduje zmianę kontrakcji na dylatację i odwrotnie.

OSCYLATOR PIEZOKRYSTAŁOWY

Jeśli płytkę kwarcową, wyciętą z kryształu wg. zasad wyżej wspomnianych, umieścimy w szybkozmiennym polu elektrycznym, np. między okładkami kondensatora, przyłączonymi do źródła prądu zmiennego (Rys. 5), zachowując warunki, o których mówiliśmy, wówczas płytka w jednej fazie prądu doznaje kontrakcji, w następnej — dylatacji. Płytkę zacz-

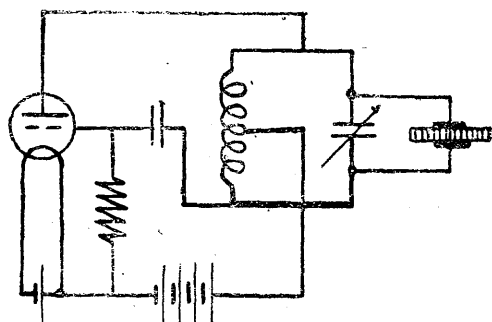


Rys. 5. Orientacja piezokwarcu między elektronami wzbudzającymi.

nie zatem drgać w takt zmian prądu, a amplituda tych drgań osiągnie maksimum w wypadku istnienia rezonansu między częstotliwością prądu, a częstotliwością drgań własnych płytki. Płytkę staje się ogniskiem szybkozmiennnej fali dźwiękowej, przy czym zgodnie z tym, cośmy poprzednio mówili, fale mogą być wypromieniowane w kierunku osi „X” lub osi „Y”.

Jeszcze wypada omówić schemat generatora piezokwarcowego. Najwygodniej jest pobudzać kryształy do emisji za pomocą drgań niegasnących, które można otrzymać o dowolnej częstotliwości i mocy za pomocą lamp elektronowych. Włączenie kryształu do nadajnika lampowego może nastąpić w różny sposób. Najprościej jest kryształ włączyć równoległe do pojemności obwodu drgającego, jak to wskazuje schemat (rys. 6). Obwód drgający, złożony z samoindukcji i zmiennej pojemności, zostaje nastrojony na drgania własne płytki kwarcowej, za pomocą zmiennego kondensatora. Schemat ten jest najczęściej używany, kiedy chodzi o stworzenie silnych drgań dźwiękowych w płynach lub ciałach stałych.

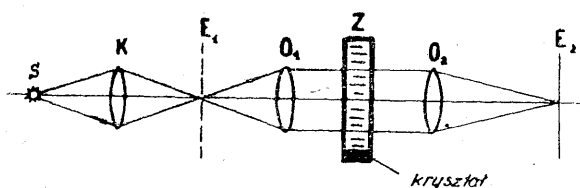
Dla pełniejszego zrozumienia metod badań metalicznych należy jeszcze wspomnieć o bardzo ważnej własności fal ultradźwięku,



Rys. 6. Schemat lampowego nadajnika fal ultradźwięku.

a mianowicie, o ich zdolności rozszczepiania fal świetlnych. Impuls do stwierdzenia tej ich własności dała teoria L. Brillouin'a o rozpraszaniu światła i promieni X. w jednorodnych ciałach, z uwzględnieniem wpływu ruchów cieplnych, które dadzą się przedstawić, jako ciąg fal sprężystych, od których wiązka światła odbija się. (Zjawisko Bragga).

Ponieważ fale ultradźwięku stanowią właśnie taki ciąg fal, przeto należało się spodziewać podobnego efektu. W rezultacie stwierdzono, że te fale, wywołane np. w płynie, powodują normalne ugięcie wiązki światła, tak, jak to czyni zwykła siatka dyfrakcyjna. Rys. 7 wskazuje urządzenie do dyspersji światła za pomocą ultrakrótkich fal dźwiękowych, prze-

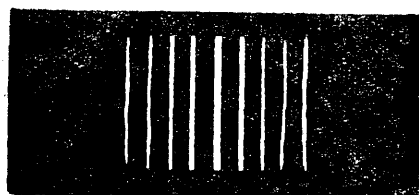


Rys. 7. Urządzenie do stwierdzenia własności dyfrakcyjnych ciągu fal ultradźwięku.

biegających w ksylole. S — jest źródłem światła, K — kondensator, E_1 — ekran ze szczeliną, O_1 i O_2 — dwie soczewki, Z — zbiornik z ksylolem i drgającym kwarcem, E_2 — ekran. Przy użyciu światła białego otrzymujemy na ekranie E_2 w środku obraz szczeliny, a po obu stronach bardzo intensywne widma dyfrakcyjne. Przy użyciu światła monochromatycznego otrzymujemy zamiast widm po obu stronach głównego obrazu bardzo wyraźne obrazy dyfrakcyjne szczeliny — jak to wskazuje rys. 8.

WYKRYWANIE BŁĘDÓW W MATERIALE ZA POMOCĄ ULTRADŹWIĘKU

Wiadomo, że zdolność biegnących fal do obchodzenia przeszkód, do uginania się dookoła brzegów zapor, jest zależna od stosunku długości fali do długości zapory. Jeśli stosunek ten jest duży — długie fale, krótkie zapory — wówczas fala lekko obchodzi zapórę, fale uginają się dookoła jej brzegów i za przeszkodą biegną, jak przed nią. Z tyłu za przeszkodą nie powstaje cień. Fale głosowe słyszalne są stosunkowo długie i dlatego ściany, czy też inne przeszkody nawet znacznych rozmiarów (domy) nie stanowią tamy dla głosu, za ścianą nie powstaje cień dźwiękowy. Inaczej rzecz się ma z falami świetlnymi, które są bardzo krótkie w stosunku do napotykanym przeszkod. Fale te uginają się dookoła brzegów zapory tylko nieznacznie, biegną prostolinijnie i dlatego da-

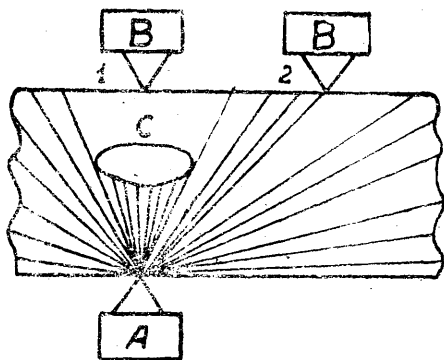


Rys. 8. Widmo dyfrakcyjne wiązki światła ugiętego na „siatce” utworzonej z ciągu fal ultradźwięku.

ją za zaporą cień. Można jednak łatwo uzyskać cień dźwiękowy, jeśli zastosujemy bardzo krótkie fale dźwiękowe, które rozchodzą się również prostolinijnie i przeszkód nie omijają, lecz rzucają cień, względnie się od nich odbijają. Na tym właśnie podobieństwie własności fal dźwiękowych ultrakrótkich do własności fal świetlnych opiera się możliwość zastosowania ich do badań tworzyw na obecność wad wewnętrznych.

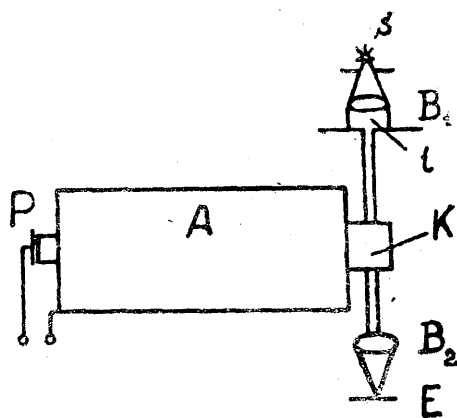
Jak już wspomnieliśmy, metale są prawie doskonale przezroczyste dla ultradźwięku. Wyobraźmy sobie element konstrukcyjny, posiadający wewnątrz jamę, pęcherz lub coś w tym rodzaju. Jeśli z jednej strony tego elementu umieścimy generator ultradźwiękowy, a z przeciwległej odbiornik, wówczas odbiornik odbierze tylko część wyemitowanej przez nadajnik energii, ponieważ znaczna część będzie odbita lub absorbowana przez powierzchnię graniczną jamy wzgl. niemetalicznego wtrącenia. Stwierdzenie zatem ubytku energii w odbiorniku w porównaniu z energią nadajnika jest dowodem istnienia niejednorodności w masie me-

tal. Rys. 9 przedstawia schemat urządzenia do wykrywania wad w materiale metodą Mühlhäusera. Nadajnik „A” ultradźwięku przesyła ultrakrótkie fale poprzez element badany. Odbiornik „B” w położeniu „1” nie odbierze żadnych fal, ponieważ zostają one odbite od pęcherza „C”. W położeniu zaś „2” nastąpi odbiór fal.



Rys. 9. Wykrycie dziury w materiale za pomocą ultradźwięku.

Na zasadzie dyfrakcji promieni świetlnych przez ciąg fal ultrakrótkich, rozchodzących się w ośrodku ciekłym, oparty jest przyrząd do badania błędów w metalu, skonstruowany przez Sokołowa. Rys. 10 przedstawia metodę badania. Do badanego przedmiotu „A” jest z jednej strony przymocowany piezokwarc „P”, z przeciwległej — naczynie szklane z ksylolem „K”. Źródło światła „S” znajduje się w ognisku soczewki „B₁”, która rzuca wiązkę równoległego światła poprzez naczynie „K”.



Rys. 10. Badanie stali za pomocą ultradźwięku metodą Sokołowa

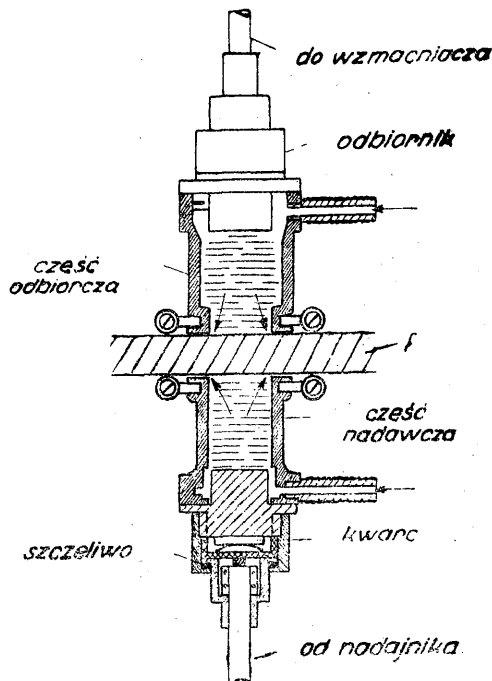
Soczewka zbierająca „B₂” daje obraz szczeliny δ na ekranie „E” (względnie na umieszczonej w tym miejscu kliszy fotograficznej). Jeśli badany przedmiot jest jednorodny, wówczas fale ultradźwięku, wytworzone przez nadajnik piezokwarcowy, przechodzą przez metal bez

strat, przepływają naczynie z płynem, tworząc tam siatkę dyfrakcyjną dla przechodzącej w kierunku prostopadłym do kierunku fal dźwiękowych wiązki światła. Na ekranie otrzymujemy ostre obrazy dyfrakcyjne szczeliny δ . Jeśli badany przedmiot jest niejednorodny — posiada pęcherze, rysy, dziury i t. p. — wówczas fale ultradźwiękowe, przechodząc przez metal, ulegają częściowemu odbiciu lub absorpcji i wchodzą do naczynia z cieczą znacznie osłabione. Na ekranie „E” otrzymujemy wówczas obrazy dyfrakcyjne szczeliny mętne, niewyraźne, złane.

Bardzo ciekawe jest urządzenie do badania rozdwojenia blach za pomocą ultradźwięku.

Jak wskazuje doświadczenie, przy częstotliwościach około 10^5 kHz już szczelina powietrzna, grubości 10^{-5} mm, stanowi dla fal ultradźwięku zapórę nie do przebycia. 99% tych fal zostaje od takiej szczeliny odbitych. Ponieważ szczelina w blasze wewnątrz rozdwojonej może być częściowo wypełniona żużlem, tlenkami i t. p., należy się spodziewać nieco większej, niż 1% przepuszczalności fal. Nie zwróciliśmy dotąd uwagi na konieczność bardzo starannego wykonania kontaktu dźwiękowego między drgającym kryształem, a badanym przedmiotem. Z uwagi na to, że szczelina powietrzna rzędu 10^{-5} mm stanowi nieprzepuszczalną przegrodą dla ultradźwięku, wynika, że jeżeli zwyczajnie przyłożymy np. kwarcowy generator dźwiękowy do powierzchni blachy (lub innego badanego przedmiotu), to ze względu na nierówności szczelina między drgającym kryształem a metalem będzie większa niż 10^{-5} mm i żadna fala nie przejdzie do metalu. W laboratoryjnych badaniach radzono sobie w ten sposób, że powierzchnię styku między badanym przedmiotem, a nadajnikiem wzgl. odbiornikiem zwilżano cieczą (oliwą, wodą, rtęcią). Sposób ten nadaje się jednak tylko do badań punktowych a nie do pomiarów ciągłych. Do takich badań nadaje się aparat, przedstawiony schematycznie na rys. 11. Sprężenie aparatu z przedmiotem następuje tu poprzez strumień płynącej wody. Poza tym można przyrząd swobodnie przesuwac we wszystkich kierunkach badanego przedmiotu. Jak z rysunku widać — drgający kwarc „A” jest połączony kablem „b” z aparatem nadawczym. Z drugiej strony kryształ jest nakitowany na metalowy klocek „c”, który przenosi drgania poprzez wodę na blachę „f”. Analogicznie zbudowany jest odbiornik. Okazuje się, że nawet grube warstwy rdzy przy tym urządzeniu nie stanowią przeszkody

w sprawnym działaniu aparatu. Przy badaniu niezbyt szerokich blach górną i dolną część urządzenia można połączyć za pomocą spręży-



Rys. 11. Aparat do badania dużych przedmiotów, np. blach, sposobem ciągłym.

nujących widełek. Przy bardzo szerokich blachach cały aparat może być nieruchomo umocowany, przyciskany sprężynami do blachy,

którą się wówczas przeciąga pomiędzy obu częściami urządzenia.

Jako dalsze zastosowanie ultradźwięku w metalurgii wspomnieć wypada obróbkę roztopionych metali za pomocą tych fal dla usunięcia z nich rozpuszczonych gazów. Fale ultrakrótkie wywołują również obniżenie punktu krzepnięcia metali, powodują zmniejszenie się wielkości kryształów w czasie krzepnięcia dla metali, posiadających przełom grubokrystaliczny, jak kadm i antymon. Antymon traci wskutek tego częściowo swoją kruchość zwiększając twardość. Fale ultradźwięku mogą wywołać również zmiany w fazie stałej metalu. Jak Hollmann i Bauch dowiedli, przepuszczanie tych fal przez pręt niklowy powoduje rozluźnienie więzi między molekularnymi magnezami, co w znacznym stopniu ułatwia przemagnesowanie. To samo zjawisko rozluźnienia więzi międzykrystalicznej przez ultradźwięk wykorzystał Mahoux dla lepszego i szybszego azotowania stali. Dyfuzja azotu wgłęb stali, oprómiowanej ultrakrótkimi falami dźwiękowymi, jest znacznie szybsza.

Literatura:

- J. Bergmann — Der Ultraschall, 1942.
 Dr. E. Grossmann — Ultraakustik, 1934.
 „V. D. I.“ Nr. 30, 1937.
 „V. D. I.“ Nr. 23/24, 1943.
 „Stahl u. Eisen“ Nr. 21, 1936.
 Sokołow S. — O praktycznym wykorzystaniu ugięcia światła za pomocą fal ultradźwięku — 1935.

Inż. Julian KWIATKOWSKI

O produkcji magnezu

(Dokończenie)

2. Przez bezpośrednie odwadnianie i chlorowanie kostek $MgCl_2 \cdot 6H_2O + MgO (MgCO_3) + C$ w piecu szybowym w strumieniu chloru, co umożliwia też rozkład siarczany magnezu znajdującego się w biszoficie wg. reakcji wyżej podanej i otrzymywanie $MgCl_2$ w stanie stopionym.

3. Przez odwadnianie $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ przy pomocy chlorku amonu. Zanim przystąpimy do szczegółowego omówienia powyższych trzech metod, podamy najpierw główne własności fizyko-chemiczne chlorku magnezu, co znacznie ułatwi zrozumienie całego procesu jego odwadniania. Jak wiadomo, przez samo podgrzewanie $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ nie można otrzymać chlorku bezwodnego, nadającego się do elektrolizy.

Według Vant-Hoffa i Meyerhoffer'a kryształy $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ w zakresie temperatur od -3 do $+116^\circ C$ pozostają w fazie stałej, zaś

Przybilla podaje, że zaczynają się już one topić w temp. $112^\circ C$, a przy temp. $119^\circ C$ są już całkiem rozpuszczone w wodzie krystalizacyjnej. Podwyższając temp. $116^\circ C$ do $181,5^\circ C$ następuje oddawanie dwóch drobin wody i $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ przechodzi w $MgCl_2 \cdot 4H_2O$, przyczym punkt topienia czterowodnego chlorku ustalono powyżej $150^\circ C$. Od temp. $181,5 - 186^\circ C$ następuje dalsze odbieranie dwóch drobin wody i $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ przechodzi w $MgCl_2 \cdot 2H_2O$, przyczym stwierdzono, że chlorek dwuwodny nie topi się, lecz rozkłada na tlenki i tlenochlorki magnezu. Natomiast Kato i Tachiki podali cztery reakcje wg. których przebiega proces odwadniania chlorku magnezu:

- 1) $MgCl_2 \cdot 6H_2O \rightarrow MgCl_2 \cdot 2H_2O$ przy temp. $150 - 156^\circ C$;
- 2) $MgCl_2 \cdot 2H_2O \rightarrow MgCl_2 \cdot H_2O$ przy temp. $225 - 240^\circ C$;

- 3) $3MgCl_2 \cdot H_2O \rightarrow 2MgCl_2 \cdot MgO \cdot H_2O$ przy temp. 265 — 280° C;
- 4) $2MgCl_2 \cdot MgO \cdot H_2O \rightarrow MgO \cdot MgCl_2$ przy temp. 465 — 495° C.

Pozatym w temp. 350 — 505° C proces przebiega bardzo słabo, zaś w zakresie temp. 330 — 493° C związek $2MgCl_2 \cdot MgO \cdot H_2O$ jest prawie stały.

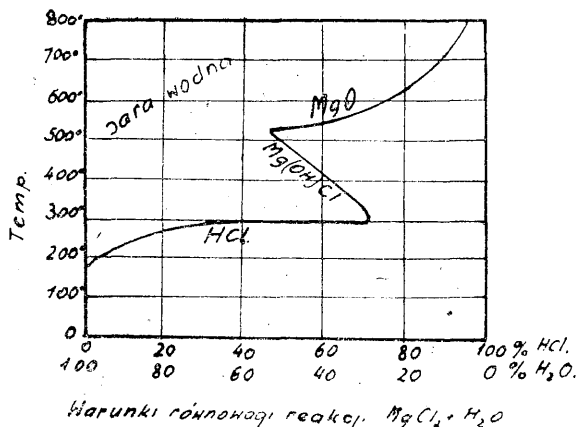
Pomiędzy wynikami Kato i Tachiki z jednej strony, a Vant-Hoff'a i Meyerhoffer'a z drugiej, istnieją, jak widać dość znaczne rozbieżności odnośnie temperatur tworzenia się hydratów chlorku.

Wg. pierwszych, chlorek dwuwodny tworzy się w zakresie temp. 150 — 156° C zaś wg. drugich, w temp. 181,5 — 186° C (co jest zgodne z własnymi wynikami badań).

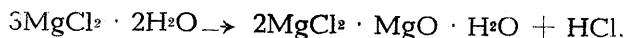
Tworzenie się związku $2MgCl_2 \cdot MgO \cdot H_2O$, a zatem i powstawanie HCl zostało określone na zakres temperatur 265 — 280° C, a wyniki badań H. Hoff'a wykazują, że już w temp. 157° C zaczyna pojawiać się chlorowódor, co też zostało potwierdzone przez Moldenhauer'a.

Powyższy autor zbadał również przy różnych temp. równowagę pomiędzy fazą stałą ($MgCl_2$ i MgO) i fazą gazową (H_2O i HCl), wyniki tych badań podano w tabl. 7 i na wykresie 4.

Wykres 4.



mule $2MgCl_2 \cdot Mg(OH)_2$ czyli w temp. 200 — 300° C przebiega reakcja:

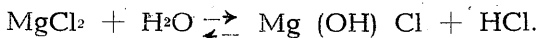


W świetle tych danych zrozumiałą jest teraz szybki wzrost HCl w fazie gazowej w zakresie temp. 183 — 300° C (tabl. 7), gdzie tworzy się MgO i dwie drobiny HCl, zaś w temp. 350 — 500° C tworzy się tlenochlorek i wydziela jedna drobina HCl.

Tablica 7.

Material Temp. °C	183	213	250	300	350	400	500	600	700	U w a g
HCl	0,8	7,9	21,0	66,5	69,4	61,15	50,2	75,1	90,8	skład gazów w % objętości.
H ₂ O	99,2	92,1	79,0	33,5	30,6	38,85	49,8	24,9	9,0	
MgCl ₂	—	—	78,2	72,9	77,7	64,3	—	44,8	—	skład w % wagow.
MgO	—	—	5,1	17,6	15,0	24,0	—	54,4	—	
H ₂ O związ.	—	—	16,7	9,5	7,3	11,7	—	0,8	—	

Z powyższego widać, że ze wzrostem temp. od 183 — 300 — 350° C ilość HCl w fazie gazowej stale wzrasta, zaś od 350 — 505° C procent HCl spada, co by odpowiadało utworzeniu się równowagi wg. reakcji:



Podgrzewając materiał powyżej temp. 500 — 510° C tworzy się już sam MgO wg. reakcji:



A ilość HCl w fazie gazowej silnie wzrasta.

Z prac Markowa wynika, że przy ogrzewaniu $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ w rurce do temp. 450° C, najintensywniej wydziela się HCl i H₂O w zakresie temp. 200 — 300° C, zaś w przedziale temp. 300 — 450° C wydzielanie tych gazów jest minimalne, a otrzymany produkt odpowiada for-

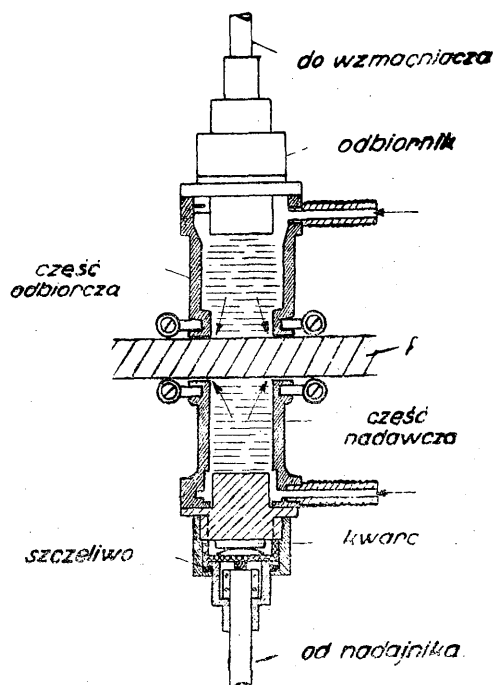
Również dla odwadniania jest kwestią bardzo ważną określenie prężności pary wodnej poszczególnych hydratów chlorku magnezu w różnych temp. H. Kondyrew i G. Berezowski, przeprowadzili odpowiednie badania, a wyniki zebrano w niżej podanej tablicy 8.

Obszerniejsze badania w tym kierunku przeprowadzili uczeni amerykańscy, a wyniki zostały przedstawione graficznie na wykresach: 5 — 9.

Z powyższych wykresów widać, że już przy odwadnianiu $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ do $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ pojawiają się w fazie gazowej chlorowódor — począwszy od temp. ok. 120° C, zaś przy odwadnianiu z $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ do $MgCl_2 \cdot H_2O$ prężność HCl szybko wzrasta od temp. ok. 180° C.

Przy odwadnianiu $MgCl_2 \cdot H_2O$ do bezwodnego chlorku prężność HCl jest wyższa niż pa-

w sprawnym działaniu aparatu. Przy badaniu niezbyt szerokich blach górną i dolną część urządzenia można połączyć za pomocą spręży-



Rys. 11. Aparat do badania dużych przedmiotów, np. blach, sposobem ciągłym.

nujących widełek. Przy bardzo szerokich blachach cały aparat może być nieruchomo umocowany, przyciskany sprężynami do blachy,

którą się wówczas przeciąga pomiędzy obu częściami urządzenia.

Jako dalsze zastosowanie ultradźwięku w metalurgii wspomnieć wypada obróbkę roztopionych metali za pomocą tych fal dla usunięcia z nich rozpuszczonych gazów. Fale ultrakrótkie wywołują również obniżenie punktu krzepnięcia metali, powodują zmniejszenie się wielkości kryształów w czasie krzepnięcia dla metali, posiadających przełom grubokryształiczny, jak kadm i antymon. Antymon traci wskutek tego częściowo swoją kruchość zwiększając twardość. Fale ultradźwięku mogą wywołać również zmiany w fazie stałej metalu. Jak Hollmann i Bauch dowiedli, przepuszczanie tych fal przez pręt nikłowy powoduje rozluźnienie więzi między molekularnymi magnezami, co w znacznym stopniu ułatwia przemagnesowanie. To samo zjawisko rozluźnienia więzi międzykryształicznej przez ultradźwięk wykorzystał Mahoux dla lepszego i szybszego azotowania stali. Dyfuzja azotu wgłęb stali, opromieniowanej ultrakrótkimi falami dźwiękowymi, jest znacznie szybsza.

Literatura:

- J. Bergmann — Der Ultraschall, 1942.
 Dr. E. Grossmann — Ultraakustik, 1934.
 „V. D. I.“ Nr. 30, 1937.
 „V. D. I.“ Nr. 23/24, 1943.
 „Stahl u. Eisen“ Nr. 21, 1936.
 Sokołow S. — O praktycznym wykorzystaniu ugięcia światła za pomocą fal ultradźwięku — 1935.

Inż. Julian KWIATKOWSKI

O produkcji magnezu

(Dokończenie)

2. Przez bezpośrednie odwadnianie i chlorowanie kostek $MgCl_2 \cdot 6H_2O + MgO (MgCO_3) + C$ w piecu szybowym w strumieniu chloru, co umożliwia też rozkład siarczanu magnezu znajdującego się w biszoficie wg. reakcji wyżej podanej i otrzymywanie $MgCl_2$ w stanie stopionym.

3. Przez odwadnianie $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ przy pomocy chlorku amonu. Zanim przystąpimy do szczegółowego omówienia powyższych trzech metod, podamy najpierw główne własności fizyko-chemiczne chlorku magnezu, co znacznie ułatwi zrozumienie całego procesu jego odwadniania. Jak wiadomo, przez samo podgrzewanie $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ nie można otrzymać chlorku bezwodnego, nadającego się do elektrolizy.

Według Vant-Hoffa i Meyerhoffer'a kryształy $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ w zakresie temperatur od -3 do $+116^\circ C$ pozostają w fazie stałej, zaś

Przybilla podaje, że zaczynają się już one topić w temp. $112^\circ C$, a przy temp. $119^\circ C$ są już całkiem rozpuszczone w wodzie krystalizacyjnej. Podwyższając temp. $116^\circ C$ do $181,5^\circ C$ następuje oddawanie dwóch drobin wody i $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ przechodzi w $MgCl_2 \cdot 4H_2O$, przyczym punkt topienia czterowodnego chlorku ustalono powyżej $150^\circ C$. Od temp. $181,5 - 186^\circ C$ następuje dalsze odbieranie dwóch drobin wody i $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ przechodzi w $MgCl_2 \cdot 2H_2O$, przyczym stwierdzono, że chlorek dwuwodny nie topi się, lecz rozkłada na tlenki i tlenochlorki magnezu. Natomiast Kato i Tachiki podali cztery reakcje wg. których przebiega proces odwadniania chlorku magnezu:

- 1) $MgCl_2 \cdot 6H_2O \rightarrow MgCl_2 \cdot 2H_2O$ przy temp. $150 - 156^\circ C$;
- 2) $MgCl_2 \cdot 2H_2O \rightarrow MgCl_2 \cdot H_2O$ przy temp. $225 - 240^\circ C$;

3) $3\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MgCl}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ przy temp. 265 — 280° C;

4) $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2$ przy temp. 465 — 495° C.

Pozatym w temp. 350 — 505° C proces przebiega bardzo słabo, zaś w zakresie temp. 330 — 493° C związek $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ jest prawie stały.

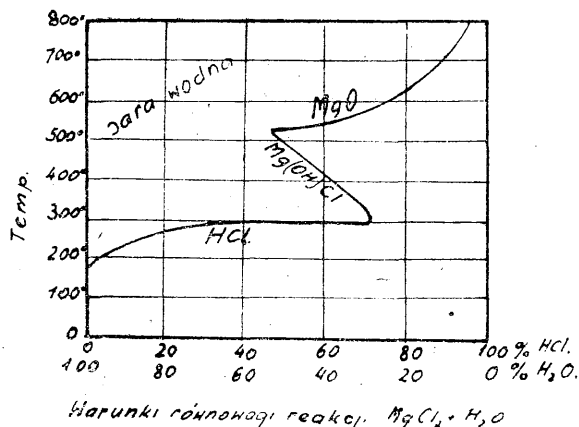
Pomiędzy wynikami Kato i Tachiki z jednej strony, a Vant-Hoff'a i Meyerhoffer'a z drugiej, istnieją, jak widać dość znaczne rozbieżności odnośnie temperatur tworzenia się hydratów chlorku.

Wg. pierwszych, chlorek dwuwodny tworzy się w zakresie temp. 150 — 156° C zaś wg. drugich, w temp. 181,5 — 186° C (co jest zgodne z własnymi wynikami badań).

Tworzenie się związku $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, a zatem i powstawanie HCl zostało określone na zakres temperatur 265 — 280° C, a wyniki badań H. Hoff'a wykazują, że już w temp. 157° C zaczyna pojawiać się chlorowódor, co też zostało potwierdzone przez Moldenhauer'a.

Powyższy autor zbadał również przy różnych temp. równowagę pomiędzy fazą stałą (MgCl_2 i MgO) i fazą gazową (H_2O i HCl), wyniki tych badań podano w tabl. 7 i na wykresie 4.

Wykres 4.



mule $2\text{MgCl}_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ czyli w temp. 200 — 300° C przebiega reakcja:

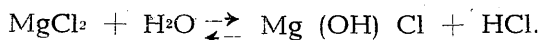


W świetle tych danych zrozumiałą jest teraz szybki wzrost HCl w fazie gazowej w zakresie temp. 183 — 300° C (tabl. 7), gdzie tworzy się MgO i dwie drobiny HCl, zaś w temp. 350 — 500° C tworzy się tlenochlorek i wydziela jedna drobina HCl.

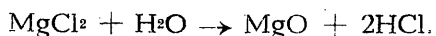
Tablica 7.

Material Temp. °C	183	213	250	300	350	400	500	600	700	U w a g
HCl	0,8	7,9	21,0	66,5	69,4	61,15	50,2	75,1	90,8	skład gazów w % objęt.
H ₂ O	99,2	92,1	79,0	33,5	30,6	38,85	49,8	24,9	9,0	
MgCl ₂	—	—	78,2	72,9	77,7	64,3	—	44,8	—	skład w % wagow.
MgO	—	—	5,1	17,6	15,0	24,0	—	54,4	—	
H ₂ O związ.	—	—	16,7	9,5	7,3	11,7	—	0,8	—	

Z powyższego widać, że ze wzrostem temp. od 183 — 300 — 350° C ilość HCl w fazie gazowej stale wzrasta, zaś od 350 — 505° C procent HCl spada, co by odpowiadało utworzeniu się równowagi wg. reakcji:



Podgrzewając materiał powyżej temp. 500 — 510° C tworzy się już sam MgO wg. reakcji:



A ilość HCl w fazie gazowej silnie wzrasta.

Z prac Markowa wynika, że przy ogrzewaniu $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w rurce do temp. 450° C, najintensywniej wydziela się HCl i H₂O w zakresie temp. 200 — 300° C, zaś w przedziale temp. 300 — 450° C wydzielanie tych gazów jest minimalne, a otrzymany produkt odpowiada for-

Również dla odwadniania jest kwestią bardzo ważną określenie prężności pary wodnej poszczególnych hydratów chlorku magnezu w różnych temp. H. Kondyrew i G. Berezowski, przeprowadzili odpowiednie badania, a wyniki zebrano w niżej podanej tablicy 8.

Obszerniejsze badania w tym kierunku przeprowadzili uczeni amerykańscy, a wyniki zostały przedstawione graficznie na wykresach: 5 — 9.

Z powyższych wykresów widać, że już przy odwadnianiu $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ do $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pojawiają się w fazie gazowej chlorowódor — począwszy od temp. ok. 120° C, zaś przy odwadnianiu z $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ do $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ prężność HCl szybko wzrasta od temp. ok. 180° C.

Przy odwadnianiu $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ do bezwodnego chlorku prężność HCl jest wyższa niż pa-

ny wodnej, a zatem następuje stopniowy rozkład chlorku, osiągając skład wyżej podany. Ażeby mógł być przeprowadzony proces odwadniania chlorku bez jego rozkładu, należy do suszarni wprowadzić przy danej temp. taką ilość HCl, aby jego prężność była wyższa od

odwadniania sześciowodnego chlorku magnezu wg. sposobu pierwszego.

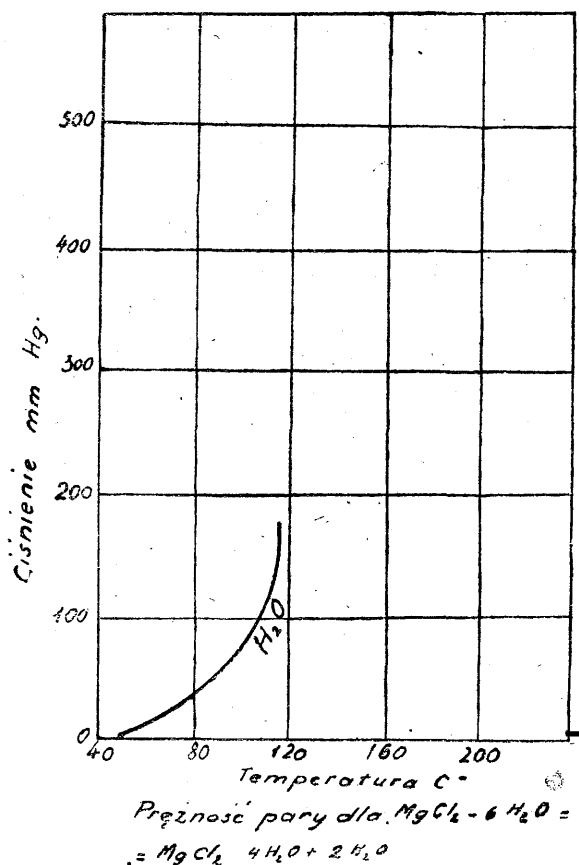
I sposób.

Biorąc pod uwagę własności fizyko-chemiczne sześciowodnego chlorku magnezu, należy jego odwadnianie podzielić na dwie operacje: W czasie pierwszej operacji, cały proces odwadniania prowadzi się albo w strumieniu powietrza lub gazów spalinowych w temp. 180—200° C gdzie odbiera się od chlorku od 4,5—5 drobin wody, albo w wyparce przez roztopienie go w wodzie krystalizacyjnej i wyparowanie ok. 4,5 drobin H₂O w temp. do 183° C.

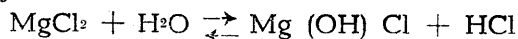
Drugą operację przeprowadza się już w obecności HCl lub Cl₂ + C w temp. 250—500° C, a to celem powstrzymania hydrolizy chlorku przy usuwaniu resztek drobin wody.

Przygotowanie chlorku do drugiej operacji, przez stapianie go w wyparce polega na tym, że kryształy MgCl₂ · 6 H₂O załaduje się do naczynia, podgrzewa od zewnątrz i stapia. Początek topienia następuje przy temp. ok. 120° C. Podgrzewając ciecz do temp. ok. 160° C następuje silne burzenie jej i wzrost objętości 5—8 krotny — w stosunku do cieczy spokojnej. Dlatego przy topieniu chlorku nie należy napieniać całego naczynia, gdyż ciecz z niego po dojściu do temp. 160° C. będzie uciekać. Samo burzenie się chlorku wywołane jest silnym wydzielaniem się pary wodnej, powstałej z dysocjacji i dużą lepkością cieczy. Przy stałym wrzeniu cieczy, temp. powoli podnosi się i dochodzi do 183° C. i na tym poziomie pozostaje, aż do chwili przejścia chlorku w fazę stałą. W ten sposób odwadniany chlorek magnezu traci ok. 75% wody związanej i ok. 15% MgCl₂ skutek rozkładu na Mg(OH)Cl. Produkt sam jest silnie porowaty wskutek przechodzenia przez krzepnącą masę HCl, powstającego z rozkładu chlorku. W tych

Wykres 5.



prężności dysocjacji $MgCl_2 \cdot H_2O$ i wówczas reakcja:



będzie przebiegała w lewym kierunku t.j. w kierunku tworzenia się $MgCl_2$. Z kolei przejdziemy teraz do omówienia samego procesu

Tablica 8.

Temp. °C	Prężność pary w mm sł. Hg.			Temp. °C	Prężność pary w mm sł. Hg.		
	Stężony roztwór $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$MgCl_2 \cdot 6H_2O + MgCl_2 \cdot 4H_2O$	$MgCl_2 \cdot 4H_2O$		Stężony roztwór $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$MgCl_2 \cdot 6H_2O + MgCl_2 \cdot 4H_2O$	$MgCl_2 \cdot 4H_2O$
10	—	—	0,10	80	92,21	24,93	3,04
15	4,11	—	—	90	127,40	—	—
20	5,80	0,67	0,30	100	165,06	74,86	11,40
30	9,95	1,40	0,55	111,7	—	156,92	28,64
40	17,33	2,51	1,15	117,2	—	—	29,20
50	27,62	4,36	—	150,0	—	423,49	148,30
60	44,33	8,06	—	160,0	—	—	228,62
70	55,52	—	—	—	—	—	—

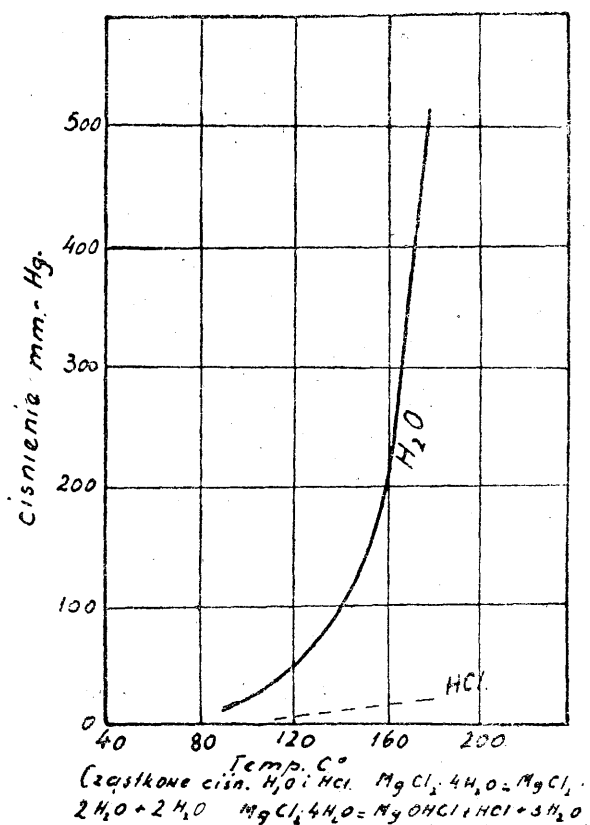
warstwach chlorku przyległych do ścian znajduje się ok. 10% MgO.

Średnia analiza produktu wynosi:

$MgCl_2 = 69,31\%$; $MgO = 5,19\%$; $Fe = 0,3\%$;
 $H_2O = 23,05\%$

Żelazo w produkcie pochodzi z parownicy wykonanej ze stali. Domieszka ta, jak już wyżej opisano, jest bardzo szkodliwa i dlatego nie można dopuszczać, ażeby w czasie odwadniania wchodziła do produktu. Jakkolwiek tym sposobem można przeprowadzić pierwszą operację odwadniania, to jednak posiada on tę wadę, że nie da się tu zastosować pracy ruchem ciągłym, jest mała wydajność z powierzchni wyparki, należy używać wiele rąk roboczych i powstaje trudność w doborze materiału do bu-

Wykres 6.

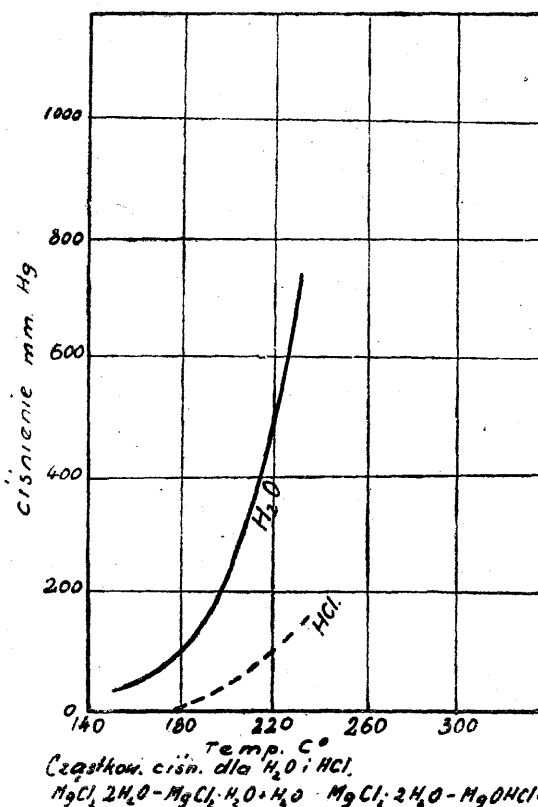


łowy aparatury, nie wprowadzającej żelaza do produktu.

Przygotowanie chlorku magnezu do drugiej operacji bez stapiania t. zn. drogą odwadniania go w suszarce bębnowej w strumieniu gorącego powietrza lub gazów spalinowych może być uskutecznione sposobem podanym przez Unichina i innych badaczy. Polega on na tym, że z jednej strony do suszarki, pracującej ruchem ciągłym załado-

wuje się stale krystaliczny lub drobno zmielony (średnica ziarna od 1 — 3 mm) sześciowodny chlorek magnezu, z drugiej zaś wdmuchuje się nagrzane do odpowiedniej temp. powietrze, wskutek czego materiał, mieszając się i posuwając naprzód, stopniowo nagrzewa się i oddaje powoli wodę konstytucyjną.

Wykres 7.



S. Markow znalazł, że gdy chlorek ogrzewa się gorącym powietrzem do temp. od 30 — 185° C. w ciągu 5,5 godz. (powietrze posiadało temp. początkową 165° C — końcową 360° C), wprowadzając powietrze 2,1 m³/godz. 1 kg produktu wyjściowego wówczas rozkłada się: ok. 7,68% $MgCl_2$ na MgO , a w produkcie pozostaje jeszcze ok. 17,0% H_2O (1,08 drobin). Przy nagrzewaniu go do końcowej temp. 195 — 215° C, rozkłada się od 13,1 — 18,4% $MgCl_2$, przyczym w produkcie pozostaje jeszcze od 13,91 — 15,51% H_2O (0,83 — 0,91 drobin).

Stosując zaś końcową temp. nagrzewania do 300 — 305° C rozłoży się od 30 — 34% $MgCl_2$, a ilość wody spadnie do 7,26 — 9,58% (0,36 — 0,48 drobin).

Przy nagrzaniu produktu do 510° C rozłoży się ok. 53,5% $MgCl_2$, a wody pozostanie tylko 1,87% (0,07 drobin). Gdy zamiast suchego, użyto powietrze odpowiadające pod względem wil-

goci gazom spalinowym i w jego strumieniu zaczęto odwadniać chlorek, to po nagraniu go do temp. końcowej 180° C, rozłożyło się 41,4% MgCl₂, a wilgoci pozostało 10,28% (0,49 drobiny).

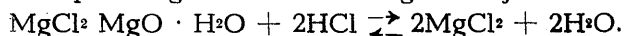
Z powyższego wynika, że nagrzewanie chloru magnezu powietrzem w obrotowej suszarce powyżej 180 — 200° C nie jest wskazane, gdyż przy stosunkowo małym wzroście odwadniania powstaje silny wzrost rozkładu MgCl₂. Zasadniczo procent odwadniania należałoby zakończyć przy pozostawieniu 1,5 — 2 drobin wody w chloru, gdyż w tych warunkach jak zresztą widać z wyżej podanych wykresów (wykr. 5 — 9) odwadnianie przebiega praktycznie bez wydzielania się HCl (bez rozkładu MgCl₂), czyli prężność cząstkowa HCl w fazie gazowej w temp. 180° C w obecności MgCl₂ · 4 H₂O — MgCl₂ · 2 H₂O i MgCl₂ · 2 H₂O — MgCl₂ · H₂O jest prawie równa zero. Należy przy tym zaznaczyć, że na końcowy wynik odwadniania chloru z uwagi na zawartość MgO w produkcie będzie zasadniczo wpływać rodzaj użytego do procesu materiału. Gdy będziemy zalecować do suszarni dobrze odwirowane i drobne kryształy MgCl₂ · 6 H₂O i nagrzewać je powietrzem do 180° C, zachowując ok. 10° C spadku temp. i mimo suszarni, to otrzymamy mieszaninę MgCl₂ · 2 H₂O + MgCl₂ · H₂O, nie zawierającą tlenocziorków, przyczym w odlotowym powietrzu nie stwierdzono praktycznie obecności HCl. Poza tym sam produkt był drobny, krystaliczny i niezbrzydony. Gdy wskutek początkowych niedociągnięć lub przeoczeń produkt był nieodpowiednio załadowywany do suszarni lub gdy temp. powietrza wyszła poza ustalone ramy, wówczas bryłki powstawały, a analiza wykazywała obecność w nich MgO lub Mg(OH)Cl.

Stąd więc widać, że gdy do odwadniania powietrzem użyje się chlorek magnezu w zbitej konsystencji — choćby nawet silnie rozdrobionej, wówczas niema odpowiednich warunków na odprowadzenie wody powstałej z dysocjacji, i dlatego wewnątrz bryłki następuje rozkład chloru. Tym przeto należy tłumaczyć stosunkową dużą ilość MgO w chloru, odwadnianym, wyżej podanym sposobem (użyty do badań chlorek był stopiony, a później rozdrabniany na ziarna 1 — 3 mm). Jak już wyżej wspomniano, chlorek magnezu częściowo odwodniony w/g opisanych dwóch sposobów (przez stapianie w wyparce i gotowanie aż do zestalenia się produktu w temp. 183° C, oraz przez odwadnianie w stanie sypkim w strumieniu powietrza w temp. 80 — 200° C), poddaje się

w drugiej operacji dalszemu odwadnianiu, aż do osiągnięcia technicznie czystego i bezwodnego produktu. Operację tę przeprowadza się albo w strumieniu HCl gaz. albo Cl₂ w obecności węgla.

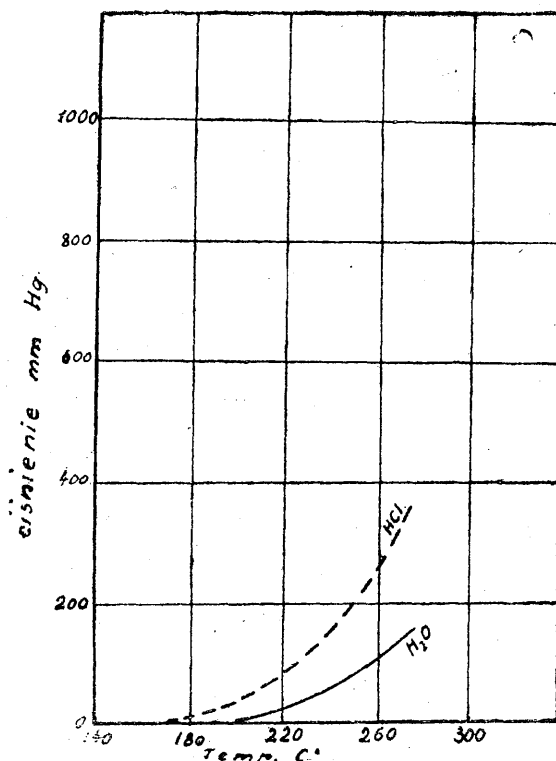
Odwadnianie chloru magnezu w strumieniu chlorowodoru.

Proces odwadniania chloru w strumieniu HCl przebiega zasadniczo w/g reakcji:



Badaniem równowagi tej reakcji zajmował się Moldenhauer i stwierdził, że przy każdej temp. w fazie gazowej ustala się ściśle określony stosunek pomiędzy HCl i H₂O.

Wykres 8.



Cząstkow. ciśn. dla H₂O i HCl. MgCl₂ · H₂O + MgCl₂ · H₂O. MgCl₂ · H₂O — Mg(OH)Cl + HCl

Wyniki tych badań zebrane są w tabl. 7 skąd widać, że począwszy od temp. 180° C aż do 300° C zawartość HCl w fazie gazowej szybko wzrasta od 0,8% — 66,5%, dochodząc przy 350° C do 69,4%.

W zakresie temp. 350 — 500° C zawartość HCl w fazie gazowej spada i dochodzi do 50,2%, poczym znów szybko wzrasta i dochodzi przy 700° C do 90,2%. Ponieważ jak widać z powyższego, ustala się równowaga przy najniższej zawartości HCl w fazie gazowej w zakresie temp. 450—530° C, w której zawartość HCl waha się od 50,2—53,7%, przeto z punktu widzenia praktyki wydaje się najkorzystniejszym — ze względu na ekonomię HCl, prowadzić powyż-

szy proces odwadniania w temp. ok. 450° C. Sam proces odwadniania w strumieniu HCl względnie mieszaniny HCl + CO₂ polega na tym, że z jednej strony do suszarki bębnowej, wyłożonej materiałem ceramicznym, załadowuje się częściowo odwodniony w pierwszym stadium — chlorek magnezu, z drugiej strony wprowadza się strumień gorącego gazu i produkt, mieszając się wskutek obracania się bębna, postępuje naprzeciw HCl lub HCl + CO₂, ogrzewa się stopniowo, oddając resztę wody, zaś tlenochlorki chlorują się i przechodzą w MgCl₂. Odpowiednie badania w tym kierunku prowadził W. Koroboczkin, przepuszczając w ciągu 3 godz. mieszaninę gazów, składającą się z 50% CO₂ i 50% HCl nad chlorkiem magnezu, przyczym na 1 kg wyjściowego MgCl₂ zużywano 0,25 kg HCl. Badania te były prowa-

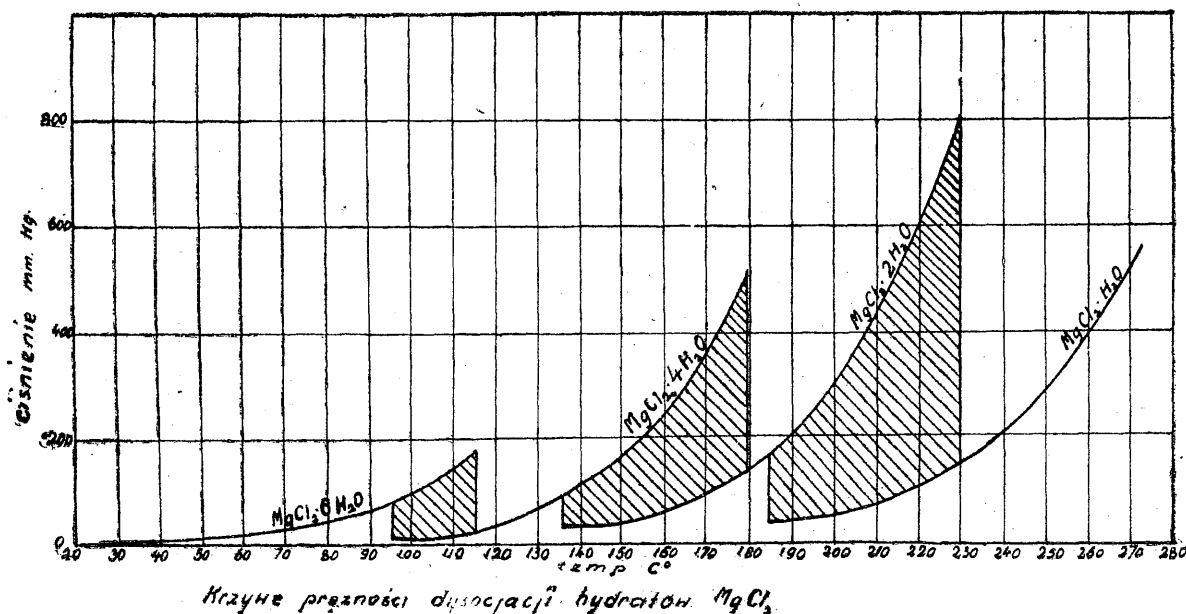
nia chlorku i schlorowania tlenku i tlenochlorku magnezu zaproponował Markow, który przy tym wyjaśnił też, że dodatek gazu obojętnego do fazy gazowej przy temp. 450° C, kiedy ustala się równowaga pomiędzy fazą stałą o składzie: MgO = 15,02%; H₂O = 6,8% MgCl₂ = 73,2%, a fazą gazową o składzie: HCl = 52,26% i H₂O = 47,74%, na ten stan równowagi nie wpływa.

Formuła ta jest następująca:

$$x = \frac{a}{100} + A \left(\frac{a}{100} + b \right)$$

gdzie x = zużycie HCl w molach na 1 mol MgCl₂; a = procent rozłożonego MgCl₂ na MgO w wyjściowym produkcie; b = ilość d. obin H₂O w produkcie w odniesieniu do Mg; A = ilość drobin HCl niezbędna do usunięcia 1 drobin H₂O.

Wykres 9.



dzone przy temp. 450° C. z chlorkiem, pochodzącym z pierwszego stadium odwadniania. Otrzymany w ten sposób produkt zawierał od 4,39 — 6,13% MgO i od 2,95 — 4,32% H₂O.

Po przetopieniu zaś go w tyglu, strata MgCl₂ (w postaci MgO) na wadze dochodziła do 20%.

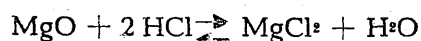
Z powyższego widać, że jakość otrzymanego produktu nie odpowiada stawianym wymaganiom, wobec czego badania powtarzano w tych samych warunkach, lecz przy większych ilościach HCl w stosunku do MgCl₂.

Ilość ta została określona z równania reakcji: $MgO + 2HCl \rightleftharpoons MgCl_2 + H_2O$.

Inną formułą dla obliczenia niezbędnej ilości HCl dla przeprowadzenia pełnego odwodnie-

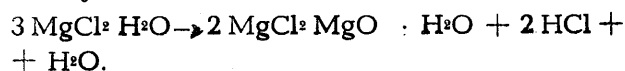
Wielkość A określa się na podstawie ustalonego składu fazy gazowej przy temp. 450° C, która wynosi 0,547.

Pierwszy człon $\frac{a}{100}$ podaje rozchód HCl na utworzenie MgCl₂ z MgO, znajdującym się w wyjściowym produkcie, zaś drugi człon podaje zużycie chlorowodoru na odprowadzenie wszystkiej wody, wliczając i tę, która powstaje przy schlorowaniu MgO w/g reakcji:



Należy przytym nadmienić, że powyższymi wzorami można dość skutecznie posługiwać się, ale tylko w tym wypadku, gdy materiał osiągnie temp. 450° C, kiedy ustala się równowaga

między fazą stałą i gazową o wyżej podanym składzie. Tymczasem w praktyce, gdzie do odwadniania bierze się zwykle chlorek jednowodny, przechodzi się w czasie ogrzewania produktu od ok. 200—450° C przez równowagi, którym odpowiada inny skład fazy gazowej niż przy 450° C, a mianowicie, średnio przy składzie 60,7% HCl i 33,3% H₂O, gdyż w tym czasie odbywa się przeważnie rozkład chlorku w/g. reakcji:

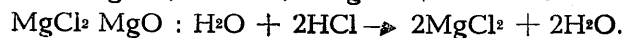
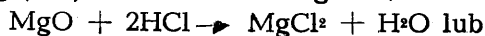
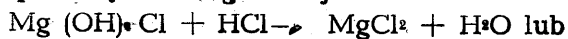


Stąd wynika, że skład fazy gazowej winien być bogatszy w okresie podgrzewania chlorku do temp. 450° C, niż to wynikałoby z obliczenia w/g wyżej podanych wzorów. Można tylko to stwierdzić, że otrzymana z obliczeń ilość HCl stanowi jedynie i to **niezbędne minimum, które jest potrzebne do powstrzymywania od nadmiernego rozkładu chlorku**. Proces odwadniania prowadzi się zasadniczo przy większych ilościach chlorowodoru w stosunku do MgCl₂, przytym jednak otrzymywany produkt zawiera minimalne ilości MgO.

Odwadnianie chlorku magnezu w strumieniu chloru w obecności węgla. Proces ten pod względem chemicznym zasadniczo w niczem nie różni się od sposobu odwadniania chlorku w strumieniu chlorowodoru, a to z tego względu, że chlor wprowadzony do pieca z nagrzanym produktem do temp. 450—500° C szybko reaguje z powstałą z rozkładu parą wodną i węglem w/g reakcji:



wskutek czego odwadnianie i schlorowanie tlenku lub tlenochlorku odbywa się **faktycznie** za pomocą HCl w/g reakcji:



Ponieważ CO₂ powstający w czasie syntezy HCl nie wpływa (jak to podał Markow) na ustalenie się równowagi pomiędzy fazą gazową, a stałą, przeto proces odwadniania za pomocą Cl₂ podlega wszystkim tym prawom jak przy użyciu HCl. Chodzi tu jeszcze o to, czy chlor powstający z elektrolizy może być bezpośrednio użyty do odwadniania i w jakim stopniu, gdyż dawałoby to te korzyści, że w jednym aparacie możnaby uskuteczyć i syntezę chlorowodoru i odwadnianie, a ponieważ reakcja pierwsza jest silnie egzotermiczna, kwestia podgrzewania produktu byłaby bardzo ułatwioną.

Ilość chloru potrzebna do odwodnienia chlorku magnezu oblicza się jak dla HCl z niżej podanego wzoru: $x = \frac{a}{100} + Kb$

gdzie x = rozchód Cl₂ w molach/ mol MgCl₂

a = procent rozłożonego MgCl₂ na MgO w wyjściowym produkcie

b = ilość drobin H₂O w odniesieniu do Mg.

K = ilość drobin Cl₂ potrzebna do usunięcia jednej drobin H₂O, która dla temp. 450° C wynosi 0,353.

Pierwszy człon $\frac{a}{100}$ podaje rozchód chloru na utworzenie się MgCl₂ z MgO i ta ilość Cl₂ pozostaje w produkcie i jest taka sama jak w wypadku użycia do procesu HCl.

Drugi zaś podaje zużycie Cl₂ na odprowadzenie wszystkiej wody łącznie z powstałą z reakcji: MgO + 2 HCl → MgCl₂ + H₂O.

Jest ono znacznie mniejsze niż w wypadku stosowania do odwadniania chlorowodoru, co widać z następującego przykładu:

Gdyby do odwadniania użyto produkt z pierwszej operacji, zawierającej 4,33% MgO (11,8% rozłożonego MgCl₂) i 16,1% H₂O (1 mol w odniesieniu do Mg), to w wypadku użycia do odwadniania chlorowodoru, rozchód jego wyniesie:

$$x = \frac{11,8}{100} + 0,547 \left(\frac{11,8}{100} + 1 \right) = 0,729 \text{ mola}$$

zaś w wypadku użycia chloru wyniesie:

$$x = \frac{11,8}{100} + 0,353 \cdot 1 = 0,471 \text{ mola}$$

Z tego widać, że w wypadku zastosowania chloru do procesu odwadniania chlorku magnezu, zużycie jego (teoretycznie) w molach jest o 35,4% mniejsze od rozchodu chlorowodoru.

Markow tłumaczy to zjawisko tym, że przy chlorze odpywa z aparatu mniejsza ilość HCl, a zatem rozchód HCl na odprowadzenie drobin wody jest mniejszy, niż w wypadku stosowania czystego HCl. Bliższe jednak rozpatrzenie tego zagadnienia pozwala na wyciągnięcie jeszcze innego wniosku, a mianowicie, że część pary wodnej zużywa się na utworzenie HCl i CO₂, a zatem gazu aktywnego i obojętnego (nie wpływającego na proces), wskutek czego w określonych temp. ustala się dla fazy gazowej stosunek $\frac{\text{HCl}}{\text{H}_2\text{O}}$ korzystniejszy, niż przy

użyciu do procesu samego HCl, wobec czego przebieg reakcji schlorowywania MgO

i Mg(OH)Cl przebiega szybciej, a z drugiej strony jakkolwiek z aparatu wypływa mało HCl, to jednak stosunek tych gazów $\frac{\text{HCl}}{\text{H}_2\text{O}}$ tak w jednym jak i w drugim wypadku (użycie Cl i HCl) pozostaje prawie ten sam.

Inaczej mówiąc, w piecu do odwadniania chlorku (przy użyciu Cl₂) mieści się równocześnie (symbolicznie) generator HCl, na wytworzenie którego, zamiast doprowadzać parę wodną z zewnątrz, pobiera się ją z dysocjacji chlorku magnezu, w rezultacie czego wytwarza się faza gazowa o dużym stężeniu HCl, co pozwala na odbieranie wody konstytucyjnej bez rozkładu MgCl₂ i na intensywne schlorowanie tlenku i tlenochlorku magnezu. Wobec czego z pieca wychodzi mało HCl i H₂O (przy zachowaniu tegoż samego stosunku jak przy użyciu samego HCl), gdyż HCl idzie na schlorowanie, a woda odchodzi częściowo jako HCl i CO₂.

Powracając jeszcze do wzorów na zużycie Cl₂ i HCl do odwadniania, to należy zauważyć,

że człon pierwszy $\frac{(a)}{100}$ jest o tyle aktualny, o ile produkt wyjściowy będzie posiadał tlenki lub tlenochlorki.

Jeżeli proces odwadniania w pierwszym stadium prowadzony jest dobrze, wówczas tlenków tych w produkcie wyjściowym niema, a zatem człon ten jest nieaktualny, bo niema zużycia HCl na tworzenie się MgCl₂ z MgO lub Mg(OH)Cl.

W ten sposób zapotrzebowanie na HCl lub Cl₂ przy odwadnianiu w drugim stadium ogranicza się tylko do zachowania takiej koncentracji HCl w aparacie, ażeby prężność jego cząstkowa w danej temp. była równa lub wyższa od prężności dysocjacji chlorku magnezu — czyli, ażeby odbieranie ostatnich drobni H₂O odbywało się bez rozkładu chlorku. Mimo widocznych korzyści, jakie daje chlor przy procesie odwadniania chlorku w stosunku do HCl, jednak w praktyce bezpośrednie zużycie chloru z elektrolizy do tego celu napotyka na poważne trudności, a to z tego względu, że zawiera on wolny O₂, który reaguje z MgCl₂ wg. reakcji:



co w rezultacie zanieczyszcza bezwodny chlorek magnezu jego tlenkiem i obniża jego wartość przy elektrolizie.

Poza tym proces ten prowadzi się przy użyciu nadmiaru węgla, wskutek czego z jednej strony MgCl₂ zanieczyszcza się nim, co zmusza do usuwania go przez stapianie chlorku, z drugiej strony tlen, spalając się z węglem, przegrzewa produkt, wskutek czego przyspiesza powyższą reakcję. Inna trudność polega jeszcze na tym, że chcąc prowadzić odwadnianie ruchem ciągłym lub periodycznie, nie można stworzyć jednocześnie w aparacie takich warunków fizyko-chemicznych, któreby odpowiadały optymalnym wymaganiom odwadniania chlorku magnezu i syntezy chlorowodoru.

W rezultacie tego, zachowując korzystne warunki dla odwadniania, proces syntezy HCl nie przebiega do końca i duża ilość nieprereagowanego chloru uchodzi z gazami, powodując jego straty (nie da się przerobić na kwas solny).

Markow w swoich badaniach wykazał, że tylko 80% Cl₂ wstępuje w reakcje i zamienia się na HCl, reszta ucieka z gazami odlotowymi.

Zaś do odwodnienia chlorku wystarczy ok. 70—76% chloru (0,7—0,76 mola/1 mol Mg), pochodzącego z elektrolizy równoważnej ilości chlorku magnezu.

Otrzymany przez niego w ten sposób chlorek zawierał do 2% MgO i 90,8—96,0% MgCl₂, przyczym wahania te zależne były od ilości stosowanego nadmiaru węgla, który dla optymalnych wyników określono na 7,5% w stosunku do wyjściowego produktu. Równocześnie wykazano, że odwadnianie chlorku magnezu w strumieniu Cl₂ w obecności węgla nawet przy temp. 500—600°C nie niszczy siarczanów, zawartych w produkcie. Skład chemiczny jego po całkowitym odwodnieniu wynosił: MgCl₂ = 90—96%; MgO = 0,2—2,0%; Fe = 0,3—0,45%; SO₂ = 1,4%. W związku z tym produkt przetapiano w strumieniu chloru, podgrzano do temp. 700—750°C, rozłożyło siarczany w obecności węgla, znajdującego się w nadmiarze w chlorku, poczym po wyćzerpaniu łyżką dziurkowaną pływającego węgla, spróbowano odzłazić sól, przepuszczając przez nią chlor w temp. 800°C. Wówczas stwierdzono, że w temp. 800°C proces odzłaziania nie przebiegał, dopiero gdy temp. chlorku obniżono, na powierzchni zaczęły się ukazywać ciemno-żółte pary chlorku żelaza. Proces ten przebiegał jednak b. powoli i nawet po 18-godzinnym przepuszczaniu chloru nie udało

się usunąć żelaza z chlorku magnezu do niezbędnej wielkości. Zauważono tylko, że na dnie tygla razem z MgO osadziło się żelazo, prawdopodobnie jako Fe_2O_3 , którego zawartość w tym osadzie wynosiła ok. 1%.

II Sposób:

Bezpośrednie otrzymywanie $MgCl_2$ przez chlorowanie mieszaniny $MgCl_2 \cdot 6H_2O + MgO(MgCO_3) + C$ w piecu szybowym.

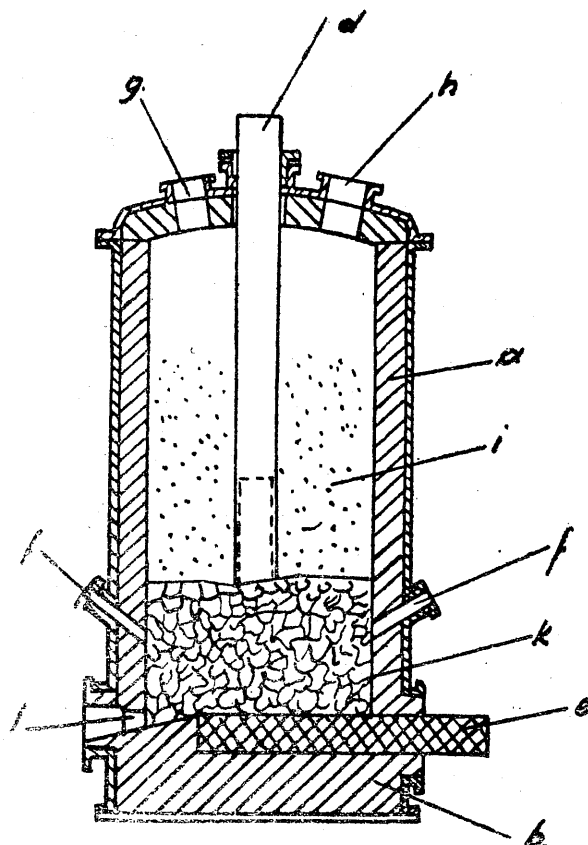
Otrzymywanie bezwodnego chlorku magnezu przez odwadnianie go w strumieniu HCl lub Cl_2 w obecności C bez stapiania ma te niedomagania, że:

- 1) należy produkt zaraz po wyjściu z suszarni przetapiać, aby usunąć resztki wody i otrzymać go w stanie jednolitym, mniej hygroskopijnym;
- 2) dostarczanie ciepła do aparatu, wyłożonego materiałem ceramicznym, które jest niezbędne do przeprowadzenia procesu, nastęrcza na poważne trudności. Trudności te starano się ominąć w/g sposobów, podanych w patentach I. G. Farbenindustrie Nr. Nr. 502646 i 523800, polegających na tym, że do pieca szybowego, napełnionego do odpowiedniej wysokości kawałkami koksu, który z jednej strony służy jako opór do elektrycznego podgrzewania pieca, z drugiej zaś jako filtr do zatrzymywania nieschlorowanego tlenku magnezu — ładuje się od góry albo częściowo odwodniony chlorek magnezu razem z węglem, albo kostki, sporządzone z $MgCl_2 \cdot 6H_2O + MgO(MgCO_3) + C$ i częściowo odwodnione albo sprasowane kostki $MgCO_3$ lub $MgO + C$ przy użyciu jako lepiszcza roztworu chlorku magnezu, zaś od dołu wpuszcza się suchy chlor. Po włączeniu prądu warstwa koksu i załadowany materiał rozgrzewa się do odpowiedniej temp., wskutek czego rozpoczyna się proces odwadniania i chlorowania, przyczym stopiony $MgCl_2$ spływa na dno pieca, skąd zbiera się go do hermetycznie zamkniętych naczyń i przesyła do elektrolizy. Nieschlorowane części MgO zatrzymują się na powierzchni kawałków koksu (wzgl. węgla katodowego) i zostają powoli zamienione przez świeżo przepływający strumień Cl_2 na $MgCl_2$, który następnie spływa na dno naczynia. Chlo-

rowodór i nieprzereagowany chlor są odciągane z pieca i używane na przeróbkę węglanu magnezu na chlorek, z którego następnie przygotowuje się, łącznie z innymi składnikami, kostki do chlorowania.

Piec do otrzymywania $MgCl_2$ wg. wyżej opisanego sposobu podany jest na rys. 2:

rys. 2.



d = górna elektroda; e = dolna elektroda; k = warstwa koksu; f = dysze do wprowadzania chloru; l = otwór do wypuszczania stopionego $MgCl_2$; b = dno pieca; i = załadowany materiał; a = wykładzina ceramiczna pieca; g = odprowadzanie gazów; h = otwór do zasypywania materiału.

Badania na skalę politechniczną przeprowadzali wg. sposobów, objętych wyżej wymienionymi patentami: A. Monsejew i P. Artamnow.

Po kilku niefortunnych próbach udało im się najpierw ustalić, że dla procesu niezbędna jest warstwa koksu od 30—45 cm, przyczym grubość użytych ziarn nie może być większa od 2—3 mm.

W wypadku używania grubych lub nierównomiernych kawałków koksu, powstawały w czasie rozgrzewania pieca oraz w ciągu pracy łuki elektr., wskutek czego następowało lokalne przegrzewanie materiału, co powodowało stapanie się ścian i sublimację $MgCl_2$.

Pozatym ważną jest kwestią zabezpieczyć dobry kontakt elektrod z warstwą koksu, która w czasie pracy stale osiada. W wypadku rozluźnienia się tego styku, powstają łuki i stąd nadmierne rozgrzewanie się elektrod.

Stosowany do procesu chlor winien być suchy i nie zawierać wolnego tlenu, gdyż ten ostatni łatwo reaguje powyżej $750^\circ C$ z $MgCl_2$, tworząc MgO . Przy pierwszym uruchomieniu pieca opór elektryczny warstwy koksu jest stosunkowo bardzo duży, a napięcie wynosi przy warstwie grubości 40 cm około 120 V. Po rozgrzaniu się jej opór stale maleje, a napięcie dochodzi do około 67 V. i w tym mniej więcej zakresie utrzymuje się w czasie pracy dopóty, dopóki koks nie zostanie przepojony stopioną solą, która ułatwia przewodnictwo, zmniejsza ilość powstających łuków elektr. i doprowadza do tego, że piec pracuje przy 30—40 V. Wtedy opór 1 dcm² warstwy koksu wynosi 0,16—0,19 Ohma, zaś w wypadku częściowego wypełnienia warstwy stopioną solą — 0,1—0,11 Ohma.

Do procesu użyty był materiał w pierwszej operacji odwadniania, który zawierał:

$MgO = 10,83\%$; $SO_2 = 1,13\%$; $H_2O = 4,9\%$.

Po odwodnieniu go w temp. $800-850^\circ C$ zawierał: $MgO = 0-0,2\%$; $SO_2 =$ ślady; $MgCl_2 =$ resztę.

Zużycie chloru wynosiło przeciętnie 0,7 — 1,1 mola/1 mol Mg, zaś energii elektrycznej na podtrzymywanie temp. pieca — 4,3 — 6,3 Kwh/1 kg $MgCl_2$.

Pozostały jeszcze do omówienia reakcje, jakie w czasie tego procesu przebiegają w piecu. Autorzy patentów podają, że w temp. powyżej $800^\circ C$ przebiegają energicznie reakcje:

$2MgO + 2Cl_2 + C \rightarrow 2MgCl_2 + CO_2$,
względnie $MgO + Cl_2 + C \rightarrow MgCl_2 + CO$.

Gdyby proces przebiegał w/g wyżej wymienionej reakcji, wówczas w gazach odlotowych znajdowałyby się CO , CO_2 nadmiar Cl_2 , a w pierwszym okresie po załadowaniu produktu do pieca H_2O i HCl .

Tymczasem analiza gazów wykazuje prawie stale obecność CO_2 , HCl , Cl_2 i $COCl_2$ (fosgen

tworzy się nad punktami przegrzania się warstwy koksu), co by świadczyło, że odwadnianie przebiega zasadniczo zapomocą HCl , powstałego z reakcji

$2Cl_2 + 2H_2O + C \rightarrow 4HCl + CO_2$,
a dopiero resztki MgO lub $Mg(OH)Cl$, które znajdują się w stopionym $MgCl_2$, ulegają schlorowaniu bezpośredniemu zapomocą Cl_2 , który, sądząc tylko po kolorze chlorku, wychodzącego z pieca, a rozpuszczonego w wodzie (kolor żółty) — łatwo rozpuszcza się w stopionym $MgCl_2$, co w obecności C ułatwia reakcję z MgO . A zatem sposób odwadniania w/g opisanej metody nie różniłby się zasadniczo pod względem zachodzących reakcyj od sposobu odwadniania chlorem bez przetapiania produktu — o czym była mowa wyżej.

Opierając się na opisie powyższej metody, należałoby sądzić, że w ten sposób ujęta metoda daje w krótkiej drodze doskonałe wyniki, a zatem przemysłowa produkcja bezwodnego chlorku magnezu powinna być rozwiązana tylko na tej zasadzie. A jednak, jak każda nowa metoda, tak i ta posiada swoje strony ujemne, które dopiero w ogólnym zestawieniu, po przeobrażeniu szeregu prób, nabierają wartości, które decydują o jej praktycznym znaczeniu, a zatem wykorzystaniu do fabrykacji przemysłowej. W pierwszym rzędzie będzie tu chodziło o możliwości wykorzystania chloru z elektrolizy do odwadniania chlorku w piecu elektrycznym, gdyż między innymi, od tego będzie zależało, czy proces ten może być w praktyce wykorzystany czy nie. Jak wiadomo, chlor z elektrolizy zawiera od 20—50% powietrza, zassanego z atmosfery, a zatem od około 4—10% O_2 i zależnie od stanu pogodowy odpowiedni procent parw wodnej. Badania wykazały, że obecność tlenu w chlorze w ilości 2—3% wpływa ujemnie na proces chlorowania w piecu elektrycznym w tym sensie, że nie tylko zmniejsza, lecz nawet zwiększa się ilość MgO w chlorku magnezu, w stosunku do ilości, znajdującej się w produkcie wyjściowym. Gdy do tego dodamy jeszcze szkodliwy wpływ wilgoci, wprowadzonej do gazu z powietrzem — na $MgCl_2$ — to otrzymamy prosty wniosek, że chlor z elektrolizy nie może być użyty bezpośrednio do odwadniania w piecu elektrycznym.

Próby usuwania tlenu z chloru przez zwłazanie go z węglem na CO (CO_2 działa na stopiony $MgCl_2$) napotyka w praktyce na wielkie trudności, polegające na tym, że dla otrzymania

nia samego CO (krzywa Boudouard'a) trzeba prowadzić proces powyżej 1200°C, czyli w danym wypadku należy przepuszczać mieszaninę chloru i powietrza przez warstwę rozżarzonego koksu, w rezultacie czego możemy otrzymać (w strefie chłodniejszej 2 CO i Cl₂) do 17% COCl₂, a co gorsza, w tych warunkach żaden ze znanych materiałów ceramicznych nie wytrzyma, gdyż ulegnie schlorowaniu. Jeżeli temp. warstwy koksu spadnie do 1050—1100°C (badania Moisejewa), wówczas, chcąc całkowicie usunąć O₂ z chloru, należy przetrzymać tę mieszaninę conajmniej 25 sek. w kontakcie z węglem.

Jeżeli proces prowadzi się przy niższych temp., wówczas gros O₂ wiąże się z węglem na CO₂, który przy odwodnieniu w piecu elektrycznym będzie szkodliwie działał na roztopiony chlorek magnezu.

W rezultacie tego należy stwierdzić, że możliwości usunięcia na skalę przemysłową tlenu z chloru z elektrolizy są nieznaczne, a zatem szanse wykorzystania go do odwadniania chlorku w piecu elektrycznym są minimalne. I to jest jedna z pierwszych trudności zastosowania do przemysłu w. omawianej metody.

Druga trudność wynika stąd, że warstwa koksu nie nagrzewa się równomiernie wskutek przepuszczania przez nią prądu, wobec tego na całym przekroju przebiegają reakcje niejednakowo.

Rezultat jest ten, że w miejscach silniejszego nagrzania zaczynają tworzyć się „studnie”, przez które, jako punkty małego oporu, przepływa wszystek chlor, nie reagując z innymi produktami. Obniża to znacznie wydajność pieca, podwyższa zużycie chloru i energii elektrycznej oraz w wypadku utworzenia się tej studni w pobliżu ścianki pieca, następuje jej niszczenie.

Pozatym w tych miejscach warstwa koksu osadza się więcej, wobec tego prąd przepływa przeważnie tylko w tych strefach, co pociąga znów oziębienie pozostałych warstw koksu. Następną wadą jest szybkie zużywanie się górnej elektrody, która pod wpływem odlotowych gazów kruszeje i rozsypuje się, tworząc stopniowo narosty „krusty”, zabijającej piec. Zmusza to do częstego zatrzymywania aparatu, wymiany elektrody, usuwania krusty — co jest bardzo kłopotliwe w warunkach, jakie panują w piecu (Cl₂, HCl, CO, CO₂, H₂O i COCl₂).

Oprócz tego występuje cały szereg innych uciążliwych i trudnych do usunięcia operacyj, a mianowicie:

- 1) Stały dozór, aby utrzymać dobry kontakt elektrod z osadzającą się warstwą. Kontakt ten się stale przerywa, tworzą się luki i lokalne przegrzewanie się materiału.
- 2) Trudna jest operacja ze spuszczeniem stopionego MgCl₂ i zamykaniem otworu.
- 3) Piec w strefie warstwy koksu pęka często i przez szczeliny wydobywa się chlor, powodując straty.
- 4) Obawy przed zatruciem się fosgenem.
- 5) Trudna kontrola temp. wskutek bardzo szybkiego zużywania się osłon termopar.
- 6) Pozatym istnieją trudności z wykorzystaniem chloru w gazach odlotowych.

Jak z powyższego widać, metoda, ujawniona w patentach I. G. Farbenindustrie, mimo swych niewątpliwie poważnych zalet, posiada też wady, które obniżają jej wartość przemysłową.

III Sposób:

Odwadnianie MgCl₂ · 6H₂O przy pomocy chlorku amonu NH₄Cl.

Sposób otrzymywania bezwodnego chlorku magnezu przy użyciu chlorku amonu jest bardzo prosty i nie wymaga skomplikowanej aparatury. Jednak i przy tym sposobie występują wady, które uniemożliwiają zastosowanie go, z uwagi na koszt, do przemysłowej fabrykacji magnezu. Jedną z głównych wad jest to, że użyty do procesu chlorek amonu jest produktem drogim, a regeneracja jego zwykłym sposobem dochodzi do 13,5%. Drugą wadą jest znów to, że przy odwadnianiu tym sposobem około 30% MgCl₂ ulega rozłożeniu na MgO (w/g badań Monsejewa).

Sam proces polega na tym, że w naczyniu podgrzewanym od zewnątrz stapia się MgCl₂ · 6H₂O w wodzie konstytucyjnej, poczym dodaje się do cieczy NH₄Cl w stosunku molowym jak 1 : 1 i tworzy w ten sposób amonowy karnalit (MgCl₂ · NH₄Cl · 6H₂O), który odznacza się tym, że lżej oddaje wodę, a chlorek magnezu trudniej poddaje się hydrolizie.

Przy dosypywaniu NH₄Cl ciecz się stale miesza, ażeby uzyskać produkt jednorodny. W ten sposób, mieszając stale zawartość naczynia, podnosi się jej temp. aż do 180°C, przy której karnalit zestala się.

W czasie ogrzewania i podnoszenia temp., ciecz stale wrze i traci wodę krystalizacyjną. Gdy karnalit gęstnieje i zaczyna zestalać się, należy go intensywnie mieszać, ażeby uzyskać produkt w stanie sypkim (w tym stanie karnalit łatwiej oddaje w czasie dalszego podgrzewania resztę drobin wody).

W ten sposób otrzymany amonowy karnalit posiada skład chemiczny: $\text{MgCl}_2 = 48,8\%$; $\text{NH}_4\text{Cl} = 25,0\%$; $\text{MgO} = 1,1\%$; $\text{Fe} = 0,07\%$; $\text{H}_2\text{O} = 25,0\%$.

Dalsze odwadnianie karnalitu przeprowadza się w tyglu grafitowym, zewnątrz którego panuje temp. $550 - 600^\circ\text{C}$. W pierwszym okresie podgrzewania produktu w tyglu wydziela się intensywnie woda, poczym gdy temp. zawartości dochodzi do $300 - 350^\circ\text{C}$ zaczynają coraz szybciej wydzielać się pary NH_4Cl , które (już w powyższych temp. ok. 350°C) dysocjują na HCl i NH_3 i dzięki temu (obecności HCl) odbywa się dalsze odbieranie drobin H_2O . Inaczej mówiąc przez podgrzewanie produktu do temp. powyżej 300°C doprowadza się do rozkładu karnalitu na $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ i NH_4Cl , który dysocjując na NH_3 i HCl stwarza sprzyjającą atmosferę do odwadniania chlorku magnezu. Gdy pary chlorku amonu przestaną wydzielać się, temp. w tyglu podnosi się do 750°C , a stopiony chlorek magnezu po odstaniu wylewa się do suchych i hermetycznie zamykanych naczyń. W ten sposób otrzymany chlorek magnezu wylany z tygla jako sól klarowna zawiera ok.: $\text{MgCl}_2 = 97,05\%$; $\text{MgO} = 0,6\%$; $\text{Fe} = 0,44\%$. Zaś odstany na dnie tygla osad zawiera ok.: $\text{MgO} = 60,63\%$; $\text{MgCl}_2 = 36,46\%$; $\text{Fe} = 2,58\%$.

Ogólna wydajność ze względu na MgCl_2 wynosi ok. $69,4\%$ zaś ilość rozłożonego chlorku na MgO wynosiła przeciętnie $28,5\%$.

Z powyższego widać, że mimo całej prostoty urządzeń do wytwarzania tym sposobem bezwodnego chlorku magnezu, to jednak mała wydajność procesu i duże zużywanie drogiego chlorku amonu oraz tygli grafitowych nie pozwoliły na wprowadzenie tej metody do przemysłowej fabrykacji MgCl_2 .

C) Przeróbka dolomitu i magnezytu na MgCl_2 .

Zarówno dolomit jak i magnezyt kopalniany zawierają mniejsze lub większe ilości obcych domieszek, które na drodze chemicznej muszą być usunięte, aby otrzymać sól magnezową czystą, odpowiadającą wymaganiom elektrolizy. Skład chemiczny tych surowców, zależnie od kraju lub miejscowości, z których pochodzą może ulegać pewnym wahaniom. My zaś będziemy interesować się głównie naszymi złożami z punktu widzenia ich przeróbki na czysty MgCO_3 , a następnie na MgCl_2 .

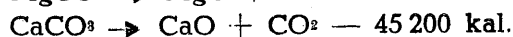
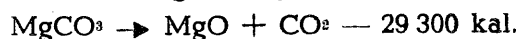
Głównymi terenami zalegania złóż dolomitu w Polsce są rejon: krakowski, śląski i kie-

lecki, zaś magnezytu — dolno-śląski (Sobótka, Kojencin).

Przeciętny skład chemiczny dolomitu z rejonu krakowskiego wynosi: $\text{MgCO}_3 = 40,3\%$; $\text{CaCO}_3 = 54,2\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 1,6\%$; $\text{SiO}_2 = 3,9\%$; — z rejonu śląskiego: $\text{MgCO}_3 = 36,3\%$; $\text{CaCO}_3 = 51,5\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 3,18\%$; $\text{SiO}_2 = 2,5\%$; — z rejonu kieleckiego: $\text{MgCO}_3 = 43,1\%$; $\text{CaCO}_3 = 54,3\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,0\%$; $\text{SiO}_2 = 0,6\%$; zaś magnezytu z Sobótki i Kojencina wynosi: $\text{MgO} = 75-82\%$; $\text{CaO} = 1,2\%$; $\text{SiO}_2 = 16-17\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5-3\%$.

Ażeby z powyższych surowców otrzymać sól czystą, nadającą się do elektrolizy, należałoby je przerobić między innymi według następującego sposobu:

Dolomit $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ poddaje się prażeniu w piecu szybowym celem rozłożenia węglanu na tlenki wg. reakcji:



Teoretycznie temp. rozkładu MgCO_3 wynosi 502° , zaś $\text{CaCO}_3 - 880^\circ\text{C}$.

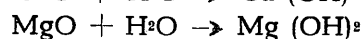
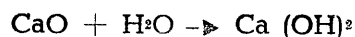
Praktycznie proces wyprażania prowadzi się w temp. $1000-1100^\circ\text{C}$, a to celem przyspieszenia rozkładu węglanów.

W wypadku złego wypalania dolomitu t. zn. niedopalenia go lub spieczenia otrzymuje się przy dalszej jego przeróbce wyniki niedostateczne. Np. przy prażeniu dolomitów w temp. 600°C przez 4 godz. przechodzi do roztworu wodnego pod ciśn. 20 atm. CO_2 — ok. 14,7 gr. $\text{MgCO}_3/1$ litr wody, przy wypalaniu w $700^\circ\text{C} - 56,4$ gr $\text{MgCO}_3/1$ litr, zaś w $800^\circ\text{C} - 62,6$ gr. $\text{MgCO}_3/1$ litr — w $900^\circ\text{C} - 77,8$ gr. $\text{MgCO}_3/1$ litr.

Stopień wypalania dolomitu, zależnie od temp. zmienia się odpowiednio od 1,9 — 24,9 — 44,8 — 86,2%.

Pełne wyprażenie surowca przeprowadza się jeszcze w tym celu, ażeby dolomit łatwo łusował się w wodzie i bez reszty (większych grudek) przechodził do emulsji, co nietylko ułatwia dalszą jego przeróbkę, ale usuwa też konieczność mielenia go na mączkę.

Lasując wyprażony dolomit, przeprowadzamy tlenki Ca i Mg w wodorotlenki wg. reakcji:



Wodorotlenki te ładujemy do autoklawów w postaci emulsji (przy zachowaniu odpowiedniego stosunku $[\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2]$ gr/1 litr H_2O) i poddajemy działaniu CO_2 pod ciśnieniem.

Powstają wówczas reakcje:

Najpierw

$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ opada jako osad i $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ opada jako osad, a później $\text{MgCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgH}_2(\text{CO}_3)_2$ przechodzi do roztworu a częściowo $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$. (Różnica rozpuszczalności w wodzie pomiędzy kwaśnymi węglanami wapnia i magnezu jest tak duża, że w gotowym produkcie znajduje się do 1,2% CaCO_3 — o czym niżej). Ilość przechodzącego MgCO_3 do roztworu (jako $\text{MgH}_2(\text{CO}_3)_2$) jest uzależniona od dwóch czynników: temp. cieczy i ciśnienia CO_2 w autoklawie.

Im temperatura jest niższa, a ciśnienie wyższe, tym większa ilość węglanu magnezu przechodzi do roztworu i naodwrot.

Widać to z niżej podanych tablic 9 — 14 wg. Landolt'a.

Tablica 9.

Wpływ temperatury na rozpuszczalność $\text{MgH}_2(\text{CO}_3)_2$ w wodzie. Ciśn. $\text{CO}_2 = \text{const.} = 1 \text{ atm.}$

Temp. cieczy °C	Rozpuszczalność gr $\text{MgCO}_3/1 \text{ l. H}_2\text{O}$
3,5	35,6
12	26,5
18	22,1
30	15,8
40	11,8
50	9,5

Tablica 10.

Wpływ temperatury na rozpuszczalność $\text{MgH}_2(\text{CO}_3)_2$ w wodzie. Ciśn. $\text{CO}_2 = \text{const.} = 5 \text{ atm.}$

Temp. cieczy °C	Rozpuszczalność gr $\text{MgCO}_3/1 \text{ l. H}_2\text{O}$
10	35,7
15	32,8
40	13,7

Tablica 11.

Wpływ temperatury na rozpuszczalność $\text{MgH}_2(\text{CO}_3)_2$ w wodzie. Ciśn. $\text{CO}_2 = \text{const.} = 34 \text{ atm.}$

Temp. cieczy °C	Rozpuszczalność gr $\text{MgCO}_3/1 \text{ l. H}_2\text{O}$
0	85,8
5	83,2
10	79,3
18	74,9
30	68,8

Tablica 12.

Wpływ ciśn. na rozpuszczalność $\text{MgH}_2(\text{CO}_3)_2$ w wodzie. Temp. cieczy = const. 18°C.

Ciśn. CO_2 w atm.	Rozpuszczalność gr $\text{MgCO}_3/1 \text{ l. H}_2\text{O}$
2	35,0
2,5	37,4
4	42,8
10	59,0
16	70,5
19	74,9

Tablica 13.

Wpływ ciśn. na rozpuszczalność $\text{MgH}_2(\text{CO}_3)_2$ w wodzie. Temp. cieczy = const. = $19,2^\circ \text{C.}$

Ciśn. CO_2 w atm.	Rozpuszczalność gr $\text{MgCO}_3/1 \text{ l. H}_2\text{O}$
1	25,8
1,5	32,0
3,2	37,2
5,6	46,2
7,5	51,2
9,0	56,6

Tablica 14.

Wpływ ciśn. na rozpuszczalność $\text{MgH}_2(\text{CO}_3)_2$ w wodzie. Temp. cieczy = const. = 25°C.

Ciśn. CO_2 w atm.	Rozpuszczalność gr $\text{MgCO}_3/1 \text{ l. H}_2\text{O}$
6	31,7
9	38,0
11	41,0
13	42,0
16	44,8
21	51,0

W wypadku, kiedy wszystkie w/w. reakcje przeprowadza się w jednym autoklawie (lasowanie i saturacje), wówczas zawartość nagrzewa się dość silnie i zachodzi konieczność stosowania chłodzenia cieczy, aby uzyskać odpowiednie wyniki.

Szczególnie wyraźnie występuje to przy dolomicie dość dobrze wypalonym, jak to wskazuje tablica 15.

Po przereagowaniu materiału, czyli przeprowadzeniu Mg do roztworu, zawartość autoklawu podaje się na filtry, gdzie CaCO_3 , SiO_2 i inne zanieczyszczenia pozostają w formie osadu, zaś klarowny roztwór kwaśnego węglanu magnezu wlewa się do zbiornika. Należy przytym zauważyć, że odpowiedni dobór temp. cieczy i ciśnienia CO_2 w autoklawie pozostaje w ścisłym związku z filtrowaniem tejże cieczy. Gdy proces prowadzi się w temp. ok. $5-10^\circ \text{C}$ przy ciśn. ok. 25 atm. CO_2 , wówczas w roztworze znajduje się od 77--79 gr $\text{MgCO}_3/1 \text{ l. wody.}$

5) Elektroliza bezwodnego chlorku magnezu.

Chlorek magnezu, otrzymany w sposób wyżej opisany, stapia się z chlorkami sodu i potasu, a następnie poddaje w odpowiedniej temp. elektrolizie. Operacje te uskutecznią się w następujący sposób: Wysuszone KCl i NaCl, wolne od szkodliwych domieszek (Fe i So), załadunkuje się w stosunku 1:1 do tygla grafitowego lub pieca elektrycznego i stapia. Do stopu tego, podgrzanego stopniowo do temp. ok. 700°C, dodaje się, również wysuszonego i wolnego od szkodliwych domieszek, ogólnie ok. 10—12% CaF₂ + BaCl₂. Następnie dosypuje się do tygla porcjami bezwodny chlorek magnezu i ogrzewa całą zawartość pod przykryciem do temp. ok. 750°C. Otrzymany w ten sposób elektrolit, który posiada przeciętny skład chemiczny: MgCl₂ = ok. 40%; KCl = ok. 25%; NaCl = ok. 25%; CaF₂ = ok. 5% i BaCl₂ = ok. 5%, wlewa się do naczynia zwanego elektrolizerem i poddaje elektrolizie, czyli procesowi rozkładu MgCl₂ na Mg' i Cl' zapomocą prądu stałego.

Magnez wypływa na powierzchnię i zbiera się go, chlor zaś odprowadza do dalszej przeróbki. Jak z tego widać, sam proces z punktu widzenia elektrochemicznego jest bardzo prosty, jednak przeprowadzenie jego należy do operacji dość skomplikowanych.

Do pierwszych i ważnych czynności należy odpowiedni dobór topników, celem otrzymania elektrolitu, któryby odpowiadał następującym własnościom:

- Gęstość jego winna być w temp. elektrolizy większa niż otrzymanego magnezu, aby metal łatwo wypływał i zbierał się na powierzchni soli.
- Wszystkie dobrane do elektrolitu topniki muszą mieć napięcie rozkładowe wyższe, niż chlorek magnezu. W ten sposób w czasie przepływu prądu, rozkładowi podlega tylko MgCl₂ (przy odpowiedniej jego koncentracji), zaś inne sole pozostają nienaruszone.
- Dobór soli na elektrolit winien iść w tym kierunku, ażeby z jednej strony zapewniał duże przewodnictwo elektryczne, zaś z drugiej dawał stop o niskim punkcie topliwości, celem mniejszego zużywania się energii elektrycznej na przewodzenie prądu i podgrzewanie elektrolitu.
- Elektrolit winien mieć małą viskozę, ażeby metal łatwo wypływał na powierzchnię.
- Pozatym sole nie powinny działać szkodliwie na pracę elektrolizera (SO₄ i Fe).
Do drugich, niemniej ważnych czynności, należy dobrać i ustalenie przy wybranym elektrolicie:
 - Optymalnej temp. elektrolizy celem uzyskania dużej wydajności prądowej.
 - Odpowiedniej gęstości prądu na anodzie i katodzie, celem utrzymania właściwej temperatury (regulacja temp. przy wewnętrznym podgrzewaniu elektrolitu) i lepszej koagulacji i odciążu produktów rozkładu Mg i Cl₂.
 - Odległości między katodami i anodami, celem prowadzenia procesu przy możliwie najniższym napięciu.
 - Odległości pomiędzy diafragmą a anodami i katodami, ażeby nie dopuścić do mieszania się otrzymanego magnezu z chlorem.
 - Ilości Kw/h/1 l. elektrolitu, a zatem ilość ciepła Joule'a/1 dcm² powierzchni elektrolizera, ażeby w czasie elektrolizy zachowała się temp. na stałym poziomie (przy wewnętrznym podgrzewaniu), czyli bilans cieplny elektrolizera.
 - Odbiór chloru i wyczerpywanie magnezu.
A w końcu, może do najpoważniejszych zadań należy dobór materiału i odpowiednia konstrukcja elektrolizera, którą, biorąc jeszcze pod uwagę właściwości elektrolitu i temp. pracy, odpowiadała wszystkim wyżej omawianym wymaganiom (od 1—6 poz. 2).

Do niemniej trudnych szczegółów należą też:

- doprowadzenie i (zaczepy do anod) odprowadzenie prądu;
- sposób budowy elektrolizera, aby uniknąć pęknięć (dilatacja);
- zasilanie elektrolitu świeżym MgCl₂ i wiele innych mniejszych, lecz kłopotliwych drobiazgów, które muszą być opanowane.

Jak widzimy z powyższego, samo dobieranie elektrolitu jest zagadnieniem dość poważnym, powstaje więc pytanie, czy nie możnaby prowadzić elektrolizy samego bezwodnego chlorku magnezu, przez co uniknęłoby się niebezpieczeństwa zanieczyszczenia metalu sodem lub potasem, ułatwiający jego korozję, posiadałoby się odpowiednią gęstość elektrolitu,

przez co magnez zbierałby się na jego powierzchni, przewodnictwo soli stopionej $MgCl_2$ jest też pewne, więc zdawałoby się, że nic nie stoi na przeszkodzie, aby ten proces prowadzić na czystym $MgCl_2$. Otóż samego chlorku magnezu nie poddaje się elektrolizie z tego względu, że sól ta łatwo hydrolizuje przy topieniu i w stanie stopionym posiada wysoki punkt topiwości ($711^\circ C$) i dużą viskozę, co powoduje straty Mg przez parowanie i tworzenie się mgły metalicznej oraz niską przewodność (straty energii elektrycznej). A zatem dodatek topników ma za zadanie zmniejszyć hydrolizę $MgCl_2$, obniżyć temp. topiwości elektrolitu, zwiększyć przewodność jego, zmniejszyć viskozę, zwiększyć różnicę ciężarów właściwych pomiędzy elektrolitem a metalem, czyli ogólnie zmniejszyć koszt produkcji magnezu.

Ciężar właściwy metalu w temp. $18^\circ C$ wynosi 1,74. Ze wzrostem temp. c. wł. jego zmniejsza się i wg. Arndt'a i Ploetz'a wynosi:

przy temp. $650^\circ C = 1,60$

" " $700^\circ C = 1,54$

" " $750^\circ C = 1,47$

Stąd widać, że c. wł. elektrolitu w tych temp. winien być odpowiednio wyższy, aby metal mógł swobodnie wypływać na jego powierzchnię i tam zbierać i zlewać się w jedną masę. W wypadku użycia samego Karnalitu potasowego do elektrolizy, c. wł. jego w powyższych temperaturach w/g tych samych autorów wyniesie w temperaturze:

$650^\circ C = 1,68$

$700^\circ C = 1,66$

$750^\circ C = 1,64$

Wg. badań H. Kunze'a c. wł. karnalitu o składzie stechiometrycznym — spada ze wzrostem temperatury i nadmiarem KCl — przy temp. $750^\circ C$ (o składzie odpowiadającym wzorowi $KCl \cdot MgCl_2$) wynosi 1,634, zaś przy nadmiarze 16% KCl — 1,61.

Jeżeli chodzi o $MgCl_2$, to jego c. wł. da się określić w zakresie temp. $735—864^\circ C$ wg. W. Biltz'a i W. Klemm'a z następującego wzoru:

$$y^\circ = 1,682 - 0,00029(t - 712),$$

gdzie 1,682 oznacza c. wł. $MgCl_2$ w temp. topienia.

Czysty chlorek potasu posiada w powyższym zakresie temp. c. wł. 1,50—1,45. Stąd widać, że przy elektrolizie samego karnalitu, możliwe jest osiągnięcie takiego stosunku $KCl : MgCl_2$, przy którym w danej temp. może nastąpić zrównanie ciężarów właściwych metalu i elektrolitu, wskutek czego magnez znajduje się wtedy albo w stanie zawieszonym,

albo zacznie spadać na dno elektrolizera i tam mieszać się ze szlamem, co prowadzi do znacznych jego strat.

Stąd wynika konieczność dodawania do karnalitu NaCl, ażeby oprócz innych cech dodatkowych, zapewnić w czasie pracy elektrolizera stałą różnicę ciężarów właściwych, pomiędzy metalem i elektrolitem. Badania Kunze'a ciężarów właściwych układu $KCl - MgCl_2$ zostały sprawdzone przez S. Karpaczewa, a wyniki ich przedstawiono w tabl. 16.

Tablica 16.

Ciężary właściwe stopionych soli $KCl - MgCl_2$ wg. danych S. Karpaczewa.

L. p.	Mol. % $MgCl_2$	$650^\circ C$	$700^\circ C$	$750^\circ C$	$800^\circ C$
1	0	—	—	1,515	1,485
2	7,2	—	—	1,534	1,508
3	15,8	—	—	1,546	1,509
4	30,0	1,624	1,594	1,561	1,523
5	40,0	1,598	1,576	1,540	1,516
6	54,7	1,715	1,644	1,608	—
7	60,0	—	1,562	1,534	1,506
8	87,4	—	—	1,688	1,669

Z powyższego widać, że ze wzrostem procentowej zawartości $MgCl_2$ w karnalicie, ciężar właściwy w danej temp. wzrasta i osiąga swoje maximum przy mniejwięcej molarnym stosunku. Z badań ciężarów właściwych stopionych soli układów: $KCl - MgCl_2$, $NaCl - MgCl_2$ i $KCl - NaCl - MgCl_2$ wykonanych przez F. Lundin'a wynika, że w układach $KCl - MgCl_2$ i $NaCl - MgCl_2$ maximum c. wł. przypada na skład, zawierający 85—90% $MgCl_2$. Dla zwiększenia różnicy c. wł. w danej temp. pomiędzy magnezem a elektrolitem, a tym samym dla zwiększenia jego wyporności dodaje się do elektrolitu do 5% $BaCl_2$ i do 5% CaF_2 . Ten ostatni dodatek soli ma oprócz tego za zadanie rozpuszczać powstający w elektrolicie tlenek magnezu, który z jednej strony oblepia kuleczki metalu i utrudnia ich zlewanie się (opadają do szlamu), z drugiej zaś zwiększa viskozę soli i metal trudniej wypływa na powierzchnię. Inaczej mówiąc, CaF_2 ułatwia koagulację i zlewanie się kuleczek metalu w jedną masę.

Przy ustalaniu składu elektrolitu należy, jak już wyżej wspominałem, dobrać takie sole, których napięcia rozkładowe w danej temperaturze będą wyższe niż soli, którą ma się poddawać elektrolizie. W przeciwnym wypadku zamiast metalu pożądanego, otrzymamy metal tego związku, którego napięcie rozkładowe be-

dzie najniższe — (do pewnej koncentracji tego związku w elektrolizie). Ponieważ chodzi tu o elektrolizę stopionego $MgCl_2$, przeto składniki elektrolitu jak $NaCl$, KCl , $BaCl_2$ lub CaF_2 muszą mieć napięcie rozkładowe wyższe od $MgCl_2$.

To napięcie oblicza się ze wzoru:

$$V = \frac{Q}{n \cdot F}$$

Gdzie Q = ciepło tworzenia się związku;
 n = wartościowość pierwiastka, zaś F (Farad) = 96 540 coulombów.

Z obliczenia wg. tego wzoru otrzymamy:

Napięcie rozkładowe przy normalnej temp. dla: $MgCl_2 = 3,3V$; $NaCl = 4,3V$; $KCl = 4,6V$; $BaCl_2 = 4,3V$; $CaF_2 = 4,7V$.

Jednak napięcia te ze wzrostem temp. zmieniają się, wobec tego należałoby określić ich wielkość przy temp. pracy elektrolizera. Z prac Neumann'a i Richter'a wynika, że przy temp. $750^\circ C$ napięcie rozkładowe $MgCl_2 = 2,26V$; $NaCl = 2,70V$; $KCl = 2,84V$; a zatem znacznie niższe niż przy temp. normalnej.

W tym kierunku były prowadzone też badania przez L. Cambi i G. Devoto a wyniki zostały zebrane w tablicy 17.

Tablica 17

Napięcie rozkładowe $MgCl_2$, $NaCl$, KCl przy różnych temperaturach.

S ó l	Dane w/g Neumanna i Richtera		Dane w/g L. Cambi i Devoto	
	Temp. $^\circ C$	Napięcie rozkł. V	Temp. $^\circ C$	Napięcie rozkł. V
$MgCl_2$	750	2,26	700	2,60
	783	2,23	800	2,52
	827	2,20	900	2,44
	881	2,16	—	—
$NaCl$	750	2,70	800	3,20
	835	2,60	850	3,129
	870	2,55	900	3,058
	970	2,40	950	2,987
KCl	750	2,84	800	3,366
	810	2,80	850	3,283
	910	2,65	900	3,200
	980	2,54	950	3,117

Jak widać z powyższych danych, napięcia rozkładowe wyszczególnionych soli spadają ze wzrostem temperatury, jednak różnice napięć zachowują się w dalszym ciągu, tak, że w czasie przepuszczania prądu przez elektrolit będzie rozkładał się przede wszystkim $MgCl_2$ zaś KCl i $NaCl$ pozostaną nienaruszone. Ten stan rzeczy pozostanie w elektrolizerze dopóty, dopóki koncentracja $MgCl_2$ w elektrolizie nie spadnie poniżej pewnego minimum.

W/g prac Oettel'a, spadek ilości $MgCl_2$ w elektrolizie do wielkości np. 1 mol $MgCl_2$: 8 moli KCl , co odpowiada 13,8% wagowych $MgCl_2$, spowodował już rozkład KCl , a w magnezie znaleziono ok. 0,11% K. Gdyby zamiast KCl do elektrolitu wzięto samego $NaCl$, to z uwagi na to, że różnica napięć pomiędzy $NaCl$ i $MgCl_2$ jest jeszcze mniejsza niż w wypadku KCl , należałoby się spodziewać przy powyższej koncentracji $MgCl_2$ jeszcze intensywniejszego wydzielania się Na . Z prac Szczerbakowa, wynika, że dopiero spadek zawartości $MgCl_2$ w karnalicy do 9,5 — 12,5% wywołał wydzielenie się potasu, którego ilość w magnezie wykazano w ilości do 0,1%.

Jak z tego widzimy, nie tylko różnica napięć w danej temperaturze, lecz i odpowiednie stężenie rozkładanej soli wpływa na czystość otrzymanego metalu. Na zużycie energii elektrycznej na jednostkę otrzymanego metalu wpływa w pierwszym rzędzie przewodnictwo elektrolitu jak i temp. jego topliwości (przy innych czynnikach stałych, jak jakości anod, zaczepty i t. p.).

Biltz i W. Klemm badali przewodność elektryczną roztopionego $MgCl_2$ w różnych temp. Wyniki tych badań zebrano w tabl. 18.

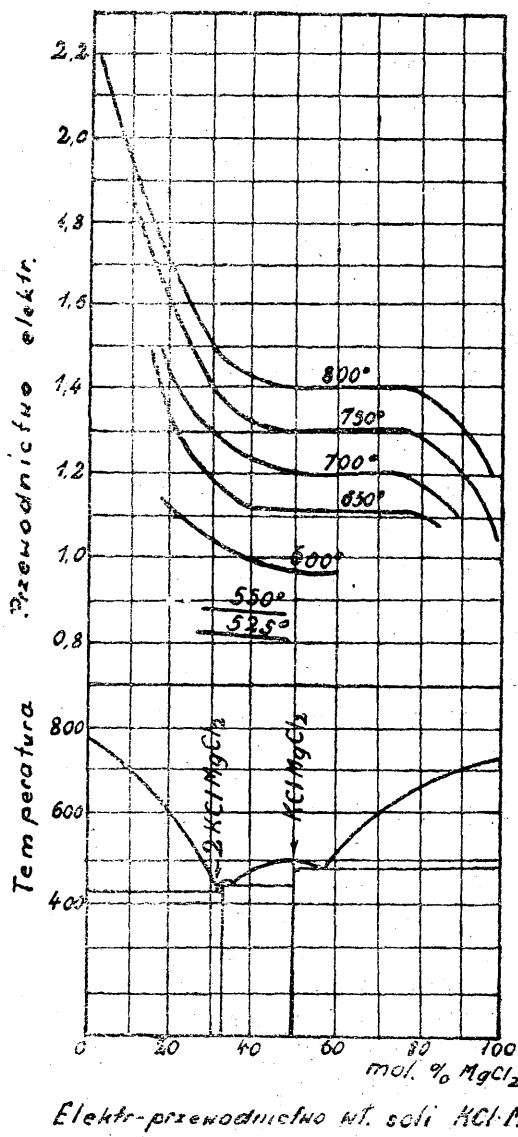
Tablica 18

Temp. $^\circ C$	729	743	774	822	884	909	941
Przew. właściwe	1,05	1,08	1,13	1,23	1,32	1,39	1,45

Arndt i Kunze badali przewodność elektryczną układu KCl — $MgCl_2$ w zakresie od 35 — 50% mol. $MgCl_2$, zaś S. Karpaczew i A. Stromberg — w przedziale od 0 — 100% mol. $MgCl_2$.

Wyniki badań tych ostatnich są przedstawione graficznie na wyk. 10 (łącznie z wyk. topliwości układu KCl — $MgCl_2$). Z powyższych danych wynika, że ze wzrostem temp. przewodność elektryczna zarówno czystego $MgCl_2$ jak i układu KCl — $MgCl_2$ stopniowo wzrasta, a pozatym im wyższa jest zawartość chlorku magnezu w stopie, tem przewodnictwo właściwe jest mniejsze. Jest to między innymi jeden z powodów niestosowania czystego $MgCl_2$ jako elektrolitu do produkcji magnezu. Stąd niektórzy autorzy proponują prowadzić elektrolizę przy wyższych temp., celem zaoszczędzenia energii elektrycznej choćby nawet kosztem niższej wydajności prądowej. (Wydajność spada wskutek tworzenia się mgły metalicznej oraz parowania magnezu,

Wykres 10.



którego prężność pary — w/g O. Ruff'a i H. Hartmann'a — w temp. 740° C wynosi 20 mm sł. Hg. zaś przy 945° C — 122 mm sł. Hg.).

Stąd więc wypośrodkowanie odpowiedniej temp. elektrolizy, gdzie przy optimum wydajności prądowej otrzymywalibyśmy najniższe straty elektryczne — z uwagi na mniejsze przewodnictwo właściwe elektrolitu — należy do prac dość żmudnych, niemniej jednak drogą badań da się je ustalić — zwracając pozatym uwagę na wpływ chlorku magnezu na przewodnictwo właściwe prądu w elektrolicie.

Z wyk. 10 widzimy też, że ze wzrostem KCl, przewodnictwo elektrolitu wzrasta, co by wskazywało na pewne korzyści prowadzenia elektrolizy przy małych koncentracjach MgCl₂ w układzie KCl — MgCl₂. Jednak jak wiemy z powyższego nie można przekraczać poza

pewne minimum zawartości MgCl₂ w elektrolicie (13,8% Oettel, a 12,5% Szczerbakow), gdyż wydziela się potas i zanieczyszcza magnez. Dlatego celem zwiększania przewodnictwa dodaje się do elektrolitu NaCl, który pozatym obniża punkt topliwości i viskozę stopu, a zatym można prowadzić elektrolizę przy niższej temp. (lecz powyżej punktu topliwości Mg), przez co zużywa się mniej energii elektrycznej na podgrzewanie wanny (mniejsze straty ciepłne) i uzyskuje dobrą koagulację i wypływanie metalu na powierzchnię. Przy elektrolitach o wysokim punkcie topliwości praca jest mniej korzystna z uwagi na duże straty ciepła na promieniowanie i ciągłą obawę w razie obniżania temp. (przy wyjmowaniu metalu i wybieraniu szlamu) przed jego skrzepnięciem.

F. Ravier, prowadząc elektrolizę przy temp. 760° C, otrzymał 65% wydajności prądowej i zużycie energii elektrycznej równe 34 Kwh/1 kg. magnezu, zaś przeprowadzone w tych samych warunkach badania w Leningradzkim Instytucie lecz przy temp. 700° C dały 70% wydajności prądowej przy zużyciu energii elektrycznej 24—25 Kwh/1 kg magnezu. Prace powyższe powtarzał Markow na elektrolizerze z zewnętrznym podgrzewaniem przy temp. elektrolizy 680 — 700° C i otrzymał wydajność prądową, dochodzącą do 88%. W tych samych warunkach termicznych, lecz przy podgrzewaniu wewnętrznym otrzymywałem wydajność prądową dochodzącą do 92%.

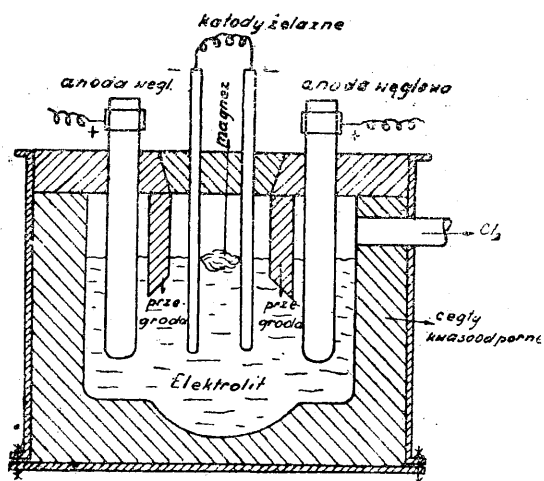
Jak z powyższego widać, najkorzystniej przebiega proces elektrolizy przy temp. 680 — 700° C — nie mówiąc o innych czynnikach, które też silnie wpływają na wydajność prądową. Ustalenie gęstości katodowej posiada pewne znaczenie dla elektrolizerów podgrzewanych wewnątrz (ciepłem Joule'a). Wg. Oettel'a gęstości katodowe w zakresie 0,12 — 0,42 Amp/cm² nie wpływają praktycznie na wydajność prądową, a ta ostatnia wzrasta dopiero powyżej 0,42 Amp/cm².

Ravier przyjmował w czasie badań gęstość prądową $D = 3,4$ Amp/cm² i przy 10 cm odległości między katodą i anodą ustalało się napięcie 10 V, zaś w Leningradzkim Instytucie przy $D = 0,6$ Amp/cm² i 12 cm odległości — napięcie wynosiło 9 V. Gęstość anodowa w pierwszym wypadku wynosiła 0,49 Amp/cm², zaś w drugim 0,4 Amp/cm². Należy zaznaczyć, że odpowiedni dobór gęstości katodowej wiąże się tu nietylko z otrzymaniem dobrej wydajności prądowej, ale też i podtrzymywaniem temp. elektrolitu, co ma poważne znaczenie

przy wewnętrznym ogrzewaniu elektrolizera. Stosowanie zaś zbyt dużych gęstości anodowych powoduje zbyt energiczne mieszanie się elektrolitu, co zmusza do zwiększania odległości pomiędzy anodą a przegrodą (diafragmą), a tym samym zwiększa się napięcie na wannie. Jak z powyższego — dość ogólnie przedstawionego — opisu procesu elektrolizy bezwodnego chlorku magnezu wynika, to przy budowie przemysłowego elektrolizera musi się wziąć pod uwagę bardzo wiele czynników, ząębających lub przeciwstawiających się sobie, które decydująco wpływają na jego pracę — mimo że sam proces elektrochemiczny jest bardzo prosty.

Przekrój elektrolizera do produkcji magnezu przedstawiony jest na rys. 4.

Rys. 4.



6. Elektroliza tlenku magnezu (MgO).

Przygotowanie bezwodnego chlorku magnezu do elektrolizy — jak widzieliśmy z powyższego — należy do dość poważnych i kłopotliwych operacji. To też niektórzy uczeni (Weber, Steward i Harvey), wzorując się na elektrolizie tlenku aluminium, podjęli próby otrzymywania magnezu na tej samej drodze z tlenku magnezu, jako produktu, który daje się łatwo otrzymywać w stanie czystym.

Proces polega na tym, że przygotowany elektrolit ze stopionych fluorków metali alkalicznych i ziem alkalicznych oraz MgF_2 i MgO poddaje się elektrolizie w temp. $950^\circ C$, wskutek czego następuje rozkład MgF_2 względnie MgO z wydzielaniem magnezu metalicznego na katodzie. Sprawa rozpuszczalności tlenku magnezu w stopionych fluorkach nie jest wy-

jaśniona. W/g jednych autorów znajduje się on tam w stanie rozpuszczonym, inni znów przypuszczają, że w stanie drobnej zawiesiny. Niemniej jednak jest faktem, że do elektrolitu, złożonego z wyżej wymienionych fluorków, nie można dodawać więcej niż 0,1% MgO bez względu na to, czy on tam będzie znajdował się w stanie rozpuszczonym, czy zawiesiny. Co do przebiegu samej elektrolizy zdania są też podzielone. Najprawdopodobniej prąd w elektrolizie rozkłada MgF_2 , przyczym fluor in statu nascendi atakuje rozpuszczony względnie będący w zawieszynie MgO , tworząc spowrotem MgF_2 , zaś wolny tlen wydziela się na anodzie, utlenia ją i uchodzi jako CO wzgl. CO_2 .

Końcowy efekt jest ten, że kosztem tlenku magnezu wydziela się na katodzie magnez, zaś na anodzie CO (CO_2).

Niemniej jednak, jak z prac K. Webera wynika, część fluorku rozkłada się i ubywa z kąpeli na co wskazuje stale ulatniający się fluor gazowy z elektrolizera, w czasie jego pracy. Stąd wynika konieczność uzupełniania wanny w MgF_2 , a z drugiej strony potwierdzałoby się przypuszczenie, że w elektrolizie podlega rozkładowi tylko MgF_2 , regenerując się kosztem MgO . Można by też przyjąć, inne założenie, a mianowicie to, że wskutek bardzo niskiej koncentracji MgO w elektrolizie (0,1%), prąd rozkładając go, rozkłada też częściowo MgF_2 , którego stężenie w kąpeli dochodzi do 36% i stąd przyczyna stałego ulatniania się fluoru w czasie elektrolizy. W/g G. Grube i I. Jaisle, sam MgF_2 nie może być stosowany do elektrolizy z uwagi na jego wysoki punkt topliwości ($1264^\circ C$), co spowodowałoby silne parowanie magnezu (punkt wrzenia $1120^\circ C$), a tym samym duże jego straty. Dlatego do kąpeli dodaje się inne fluorki, które obniżają temp. topliwości, a równocześnie zwiększają rozpuszczalność MgO . Pozatym zmieniają one gęstość elektrolitu, co w dużym stopniu sprzyja wydobywaniu się z kąpeli powstających kuleczek metalu i ich zlewaniu się na powierzchni. Dodatek do kąpeli NaF zwiększa w/g G. Grube rozpuszczalność MgO , jednak wzrasta niebezpieczeństwo (K. Weber) wydzielania się i przechodzenia do magnezu sodu metalicznego. Dlatego O. Ruff i W. Busch proponują zamiast NaF , stosować do elektrolitu LiF , przez co uzyskuje się kąpiel bardziej rzadkoplenną i rozpuszczającą więcej MgO . Na przeszkodzie w stosowaniu do tego celu LiF stoi jednak wysoka jego cena.

F. Ravier zaleca stosowanie dodatków do MgF_2 w postaci samych fluorków ziem alkalicznych, przez co zapobiegnie się ewentualności zanieczyszczenia magnezu obcymi metalami. Jednak w tych układach temp. elektrolitu byłaby za wysoka i dlatego w praktyce stosuje się kąpiel złożoną z fluorków alkalicznych i ziem alkalicznych. (W. G. Harvey).

Z pomiędzy fluorków ziem alkalicznych lepszy od CaF_2 jest BaF_2 (H. Henne), gdyż on podwyższa gęstość kąpeli, co ułatwia wypływanie magnezu na powierzchnię, a z drugiej strony utrudnia szybkie opadanie na dno kąpeli warstewki MgO , która pływając po powierzchni elektrolitu służy jako surowiec do elektrolizy i jako izolator cieplny. Tlenek magnezu winien być stale dozowany do elektrolizera i być w nadmiarze, ażeby zapobiegać stratom F, jednak nie można przekroczyć pewnej granicy (0,1%), gdyż wówczas elektrolit tężeje (I. Biliter) i proces przerywa się.

Gęstość elektrolitu winna znajdować się w granicach w/g F. Ravier 3,3 — 3,8.

Przybliżony skład elektrolitu wynosi:

$MgF_2 = 36\%$; $BaF_2 = 56\%$; $NaF = 8\%$;
 $MgO = 0,1\%$

Sam elektrolizer składa się z żelaznego naczynia, pokrytego od wewnątrz skrzepniętą warstwą elektrolitu (wskutek chłodzenia), elektrod grafitowych wprowadzonych pionowo od góry oraz katod żelaznych umieszczonych równolegle do anod, lecz wprowadzonych albo od spodu, albo od góry. Ze względu na zabezpieczenie metalu przed utlenieniem stosuje się pomiędzy katodami a anodami przegrodę, złożoną z rurki żelaznej, przez którą stale płynie woda i narośniętej na niej warstwy elektrolitu. Temp. elektrolizy przy elektrolizie o powyższym składzie chem. wynosi ok. $950^\circ C$, przyczym ogólnym dążeniem jest utrzymywać na katodzie możliwie jak najniższą temp. (nieco wyżej punktu topliwości), aby uchronić się od zbyt dużych strat metalu (parowanie).

Gęstość katodowa wynosi od 3 — 6 Amp/cm^2 , zaś anodowa do 0,2 Amp/cm^2 . Wyższe gęstości anodowe ponad 0,2 Amp/cm^2 wywołują tak zwane efekty anodowe (F. Ravier). Napięcie na zaciskach wanny wynosi od 9 — 16 V (G. Harvey), (napięcie rozkładowe w normalnej temp. wynosi $MgO = 3,2 V$ zaś $MgF_2 = 4,6 V$).

Gdy ono zacznie nagle wzrastać, jest to znakiem powstawania efektu anodowego, który prawdopodobnie jest wynikiem utworzenia się cienkiej warstwy gazu pomiędzy anodą a elektrolitem. Zmniejszenie gęstości anodowej i do-

datek MgO do elektrolitu usuwają ten efekt i przywracają wannę do normalnego biegu.

Wydajność prądowa wynosi przeciętnie 50% (O. Kühle). Wysokie straty prądu są wynikiem tworzenia się mgły metalicznej, z powodu prowadzenia elektrolizy przy wysokiej temp. Ogólne zużycie energii wynosi ok. 44 — 60 $Kwh/1 kg$ magnezu.

Należy zauważyć, że jakkolwiek przy elektrolizie tlenku magnezu, otrzymuje się metal wolny od szkodliwych zanieczyszczeń, wywołujących korozję, to jednak wysoka temp. procesu, duże zużycie anod i energii elektrycznej sprawiły, że dotychczas ten sposób nie znalazł szerszego zastosowania w przemyśle.

7. Oczyszczanie surowego magnezu

Metal, otrzymany wprost z elektrolizy, nosi nazwę surowego magnezu. Ponieważ w praktyce otrzymywany jest on wyłącznie drogą elektrolizy stopionego $MgCl_2$, przeto bywa on zanieczyszczony, głównie solami elektrolitu jak $MgCl_2$, KCl , $NaCl$ oraz MgO , Mg_3N_2 i C jak również obcymi metalami jak Fe, Si dalej Al, Mn, Ca, Cu, a niekiedy Na, K, Ba, Zn i Pb.

Według G. Chaudron'a i I. Herenguél'a ogólna ilość zanieczyszczeń metalicznych i niemetalicznych w surowym magnezie dochodzi do 3%, czyli ilość samego metalu wynosi 97%.

Natomiast B. Waeser podaje zawartość Mg w surowym magnezie na 98,65% — 98,8%.

W każdym razie ilość zanieczyszczeń w surowym magnezie zależy od czystości stosowanego elektrolitu, sposobu wybierania metalu z wanny, temp. elektrolizy i stosowanej kontroli w czasie pracy elektrolizera. Odpowiednie opanowanie powyższych czynników, wpływa na wzrost Mg w surowym magnezie.

Jeżeli chodzi o domieszki metaliczne, to Fe przechodzi do magnezu z katod; ilość jego jest tym większa, im wyższa jest temp. elektrolizy. Rozpuszczalność żelaza w magnezie szybko wzrasta ze wzrostem temp. Krzem i mangan przechodzą od materiału wyjściowego i przychodzą do elektrolizera razem z $MgCl_2$, zaś Cu — od części aparatury, a w pierwszym rzędzie od przewodów elektrycznych.

Domieszki K lub Na, które bardzo szkodliwie wpływają na metal (korozja, szybkie zapalenie się go przy topieniu) mogą przejść do niego, gdy albo temp., albo napięcie w czasie elektrolizy są za wysokie, lub stężenie $MgCl_2$ spadnie poniżej określonego minimum, natomiast Ca i Ba przechodzi do magnezu przy elektrolizie MgO , gdy temp. jest za wysoka.

Oprócz zanieczyszczeń stałych, posiada surowy magnez także gazy jak: H_2 , N_2 i CO , które rozpuszczają się w płynnym metalu poczem wydzielają przy krzepnięciu, tworząc pęcherze (I. Herenguel i Dumas). Z powyższego więc wynika, że chcąc nadać surowemu magnezowi wartość handlową, należy go uwolnić od zanieczyszczeń do wielkości dopuszczalnej, co można skutecznie — zależnie od przeznaczenia, w dwojaki sposób:

1. Surowy magnez przetapia się w tyglu, przy użyciu topników o niższym punkcie topliwości niż metal, przez co ochrania się go od utlenienia wzgl. zapalania, a zanieczyszczenia niemetaliczne przechodzą (przy mieszaniu metalu z topnikiem) do zużla. Samo topienie przeprowadza się w temp. nieco wyższej od temp. topliwości metalu, aby uwolnić się od zanieczyszczeń gazowych.

Skład chemiczny topników winien być taki, ażeby przy temp. topliwości magnezu, ich ciężar właściwy był większy od metalu.

W tym celu zalecane są różne mieszanki soli, a między innymi tzw. „Elrasal” składający się z $MgCl_2$, MgF_2 , $CaCl_2$, CaF_2 , KCl , $NaCl$ i MgO oraz najczęściej stosowany topnik o składzie:

60% $MgCl_2$ i 40% ($NaCl + KCl$)

Przez przetapianie surowego magnezu przy użyciu topników pozbywamy się większej części zanieczyszczeń niemetalicznych i gazowych i otrzymuje się magnez handlowy o przeciętnym składzie chem. $Mg = 99,0 - 99,85\%$ (wg norm amerykańskich) lub $Mg = 99,2 - 99,7\%$ (wg norm francuskich).

Resztę stanowią przedewszystkiem zanieczyszczenia metaliczne jak Fe , Si , a także Al , Mn , Cu oraz ślady $MgCl_2$ i gazów.

Ogólna ilość wszystkich zanieczyszczeń, wa-

ha się zwykle w granicach od 0,07 — 0,3%, a maksymalnie do 0,8%.

2. Surowy wzgl. handlowy magnez (99,2 — 99,7% Mg) poddaje się destylacji lub sublimacji w próżni w/g sposobów opisanych wyżej (2 — 10 mm sł. Hg. i temp. $675^\circ C$ — destylacja lub 0,5 — 2 mm sł. Hg. i temp. $600^\circ C$ — sublimacja) i w ten sposób metal uwolniony jest przedewszystkiem od zanieczyszczeń metalicznych i resztek niemetalicznych i gazowych. Otrzymany w ten sposób magnez jest materiałem handlowym, gatunkowo najczystszym i posiada skład chemiczny:

$Mg = 99,99\%$; $Fe = 0,005\% - 0,01\%$; $Si = 0,001\%$; $Cl = 0,001\%$

8. Światowa produkcja magnezu.

Wysokość produkcji magnezu w poszczególnych krajach, za wyjątkiem Stanów Zjedn. A. P. nie jest dokładnie znana, a to z tego względu, że produkcja ta związana jest ściśle z rozwojem broni lotniczej i automobilizmu, co zwykle bywa osłonięte tajemnicą wojskową. Wg. notatki anonim. z I. Four électr. Ind. électrochim. światowa produkcja magnezu w roku 1935 wynosiła 5.000 ton w Europie, a w Stanach Zjedn. A. P. od 40.000 — 50.000 ton.

H. Fischer podaje (Ch. Fabrik), że skala produkcyjna dla Europy jest oceniona za nisko, zaś dla U. S. A. za wysoko i szacuje ją dla Ameryki na 25.000 ton.

W notatce anonim. w Met. Ind. London 1937 r. oceniają produkcję magnezu w r. 1935 w Niemczech na 6.000 ton, U. S. A. 2.000 ton, Francja 1.500 ton, Japonia 1.000 ton.

Jak widzimy z powyższego istnieją duże rozbieżności w ocenie skali produkcyjnej magnezu w poszczególnych krajach i należy sądzić, że jeszcze przez wiele lat, sprawa ta nie zostanie dostatecznie wyjaśniona.

Tablica 19

Ilość zużytego i sprzedanego magnezu w Stanach Zjedn. A. P. w/g danych urzędowych.

Rok	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922	1923
Mg w ton.	39,69	34,2	52,53	128,87	57,82	56,15	21,77	27,21	56,70
Rok	1924	1925	1926	1927	1928	1929	1930	1931	1932
Mg w ton.	58,08	111,13	146,35	166,20	303,0	501,07	328,91	379,46	514,39
Rok	1933	1934	1935						
Mg w ton.	892,15	2323,16	2368,94						

Inż. Stanisław HOLEWIŃSKI

Grafityzacja węgla

Węgiel w stanie wolnym występuje w trzech odmianach: jako diament, grafit lub węgiel bezpostaciowy. Jedyne jednak diament znajduje się w przyrodzie jako zupełnie czysta odmiana węgla, natomiast naturalne węgle są raczej związkami bardzo bogatymi w węgiel — pierwiastek.

Pod względem chemicznym węgiel wyróżnia się dzięki swej czterowartościowości i łatwości z jaką atomy jego wiążą się pojedynczo, podwójnie lub potrójnie w postaci otwartych łańcuchów w związkach alifatycznych — nienasyconych i parafinowych (nasyconych), lub też w postaci pierścieni, cyklicznie, jak to jest w związkach benzolowych, aromatycznych. Diament jak wiadomo krystalizuje się, w układzie regularnym w postaci sześciątów, oktaedrów i heksakwadratów. Wychodząc z założeń teoretycznych Van't Hoff ustalił model cząsteczki węglowej diamentu w postaci tetraedru, co zostało obecnie potwierdzone przez badania rentgenowskie, ustalające układ atomów diamentu w postaci siatki tetraedrycznej: 4 naroża tego tetraedru regularnego są obsadzone po jednym atomie, a każdy z tych atomów zajmuje środek innego tetraedru. Atomy węglowe są więc w danym wypadku rozmieszczone w ten sposób, jak gdyby diament był związkiem organicznym, na podobieństwo np. metanu, gdzie wszystkie 4 walencje są jednakowe. Ze struktury tej wynikają chemiczne właściwości diamentu (obojętność chemiczna) i właściwości fizyczne (twardość). Grafit należy do układu heksagonalnego. W heksagonalnej strukturze znajdujemy płaskie pierścienie sześcioboczne, analogiczne do benzolowych, ułożone w płaszczyznach sieciowych, równoległych do ściany podstawowej. Płaszczyzny te są odległe od siebie. W ten sposób powstają równoległe do siebie leżące płytki o grubości atomu, w których atomy są tak ułożone, że każdy z nich znajduje się w wierzchołku trójkąta równoramiennego, otoczony 3-ma innymi atomami. Luźny układ atomów w siatce przestrzennej grafitu tłumaczy nieznaczną jego twardość w stosunku do diamentu, a równoległy układ ich tłumaczy łuskowatą budowę grafitu i łatwość poślizgową łusek względem siebie (smarność). Każdy atom grafitu przy takim układzie jest ośrodkiem 3 jednakowych walencji, które z 3-ma sąsiednimi

atomami łączą się w jeden pierścień sześciokątny, podobny do sześciokąta benzolowego, będącego pierwowzorem budowy węglowodorów aromatycznych. Czwarła walencja jest dla wiązań pięter siatki. Układ atomowy grafitu wyjaśnia nam większą niż u diamentu skłonność do reakcji chemicznych.

Co się tyczy trzeciej modyfikacji tzw. węgla bezpostaciowego, to wogóle istnienie jego jest dyskutowane. Niektórzy z badaczy obstają za jego odrębnym istnieniem, inni (U. Hoffmann) tłumaczą jego specyficzne właściwości drobnokrystaliczną i mniej zwartą budową niektórych odmian węgla — pierwiastka uważanych za bezpostaciowe.

Kwestia przejścia węgla w grafit, grafityzacja, obecnie szeroko omawiana na łamach literatury fachowej, była badana już oddawna, szczególnie w związku ze zwiększeniem przewodnictwa elektrycznego takich grafityzowanych wyrobów jak elektrody dla pieców elektrycznych. Już w r. 1850 stwierdzony został przez Kobell'a fakt, że antracyt, węgiel, koks poddane działaniu wysokiej temperatury, stają się przewodnikami elektryczności. Czasami zjawisko to daje możliwość określenia temperatury intruzji skał wybuchowych w pokładach węglowych, na skutek których ulegają one metamorfizacji, dając produkt podobny do koksu. Produkt ten, w zależności od wysokości temperatury mas intruzyjnych staje się w większym lub mniejszym stopniu przewodnikiem prądu elektrycznego (przy niskich temperaturach węgiel zachowuje swój opór elektryczny), co pozwoliło np. v. Gumbel'owi określić temperaturę skały wybuchowej np. w węglu zagł. Ostrawsko-Morawskiego (porfir angitowy). Na skutek intruzji węgiel zmienił się na spękaną masę słupkową podobną do koksu. Gumbel stwierdził, że warstwa bezpośrednio stykająca się ze skałą wybuchową, była przewodnikiem elektrycznym, w odległości 3 centymetrów od styku słabo przewodziła prąd, a o 5 cm dalej w głąb posiadała pełny opór węgla niezmetamorfizowanego. Można z tego wnioskować, że ilość ciepła przekazana przez intruzję warstwom węgla nie była znaczna.

Pierwsze badanie Fr. Fischer'a i Pflaiderer'a stwierdziły, że paliwa naturalne oraz produkty ich koksovania łatwo poddają się wpływom utlenienia (reakcyjność) pod ciśnieniem, o ile

nie są przewodnikami elektryczności, z chwilą jednak kiedy prąd zaczyna ją przewodzić, wpływom tym poddają się trudniej. Ponieważ ze wzrostem przewodnictwa elektrycznego znikła duża ilość związków z wodorem, Fischer przypisywał pojawienie się przewodnictwa paliwa i produktów nagrzewania znikaniu tych związków z masy węglowej jako złych przewodników.

Głębszy wgląd w istotę zmiany przewodnictwa elektrycznego paliw pod wpływem wysokiej temperatury dała nam wynaleziona przez Debye'a i Scherrer'a metoda badania, zamiast wykształconego kryształu, subtelnie zmielonych i sprasowanych w sztabki proszków prześwietlanych promieniami X.

Ponieważ przewodnictwo elektryczne i grafityzacja nagrzewanego węgla są ściśle ze sobą związane, badano metodą Debye'a i Scherrer'a grafit bezpostaciowy i krystaliczny. Wynik był taki, że obydwie te odmiany można uważać za krystaliczne.

Zgadza się to z wynikami badań Kohlenschütter'a nad węglem grafitowym. Według niego grafit można ujmować jako specjalną postać czarnego węgla, którą należy przeciwstawić diamentowi bezbarwnemu, jako jedynej modyfikacji alotropowej.

Ruff, Schmidt i Olbrich wykluczają samodzielność bezpostaciowej odmiany, wykazują jednak z doświadczeń, że istnieje między tzw. węglem bezpostaciowym i grafitem cała skala przejść właściwości fizycznych i chemicznych, którą można tłumaczyć mieszkanką cząsteczek grafitowych o różnej wielkości. Uważają oni za zasadę, że tylko węgiel „bezpostaciowy” jest aktywny, natomiast aktywność węgla zgrafitowanych spada łącznie ze wzrostem ilości cząsteczek grafitu w materiale węglowym. Atomy węgla bezpostaciowego można sobie wyobrazić jako znajdujące się przestrzennie i energetycznie w stanie równowagi niestącej, co uzewnętrznia się w postaci ich aktywności chemicznej. Formy przejściowe pomiędzy węglem bezpostaciowym i grafitem, nazwane parakrystalicznymi, różnią się od grafitu swymi nieznacznymi wymiarami, w zależności od historii ich powstawania. Według tych badaczy cząstki te są tak drobne, że w sposób widoczny nie wpływają na interferencję promieni Röntgena.

Przy nagrzewaniu do temperatury 2000° węgla drzewnego musi zachodzić przesunięcie atomów aktywnych węglowych w stosunku do

sąsiednich, w wyniku czego zbliża się on swymi właściwościami do grafitu, tak pod względem palności, reakcyjności jak i przewodnictwa elektrycznego, utworzonych nowych form przejściowych. Ogólny przebieg grafityzacji, na skutek której z drobnutkich łusek tworzą się większe, wymaga przemieszczenia się atomów.

Z prac Ruff'a i współpracowników Kohlenschütter'a wynika możliwość niecałkowicie uporządkowanego układu atomów węglowych. Takie niezwiązane w siatkę, powiedzmy „dzikie” atomy, powodują wg. Ruff'a aktywność węgla. Zastanawiając się nad warunkami tworzenia się grafitu, Kohlenschütter, dzięki obrazom interferencyjnym Debye i Scherrer'a, przychodzi do wniosku że przy grafityzacji następuje: 1) połączenie atomów w pierścienie sześcioboczne i 2) uwarstwienie i połączenie powstających warstw takich przez czwartą walencję.

K. A. Hoffmann i Röhling w 1923 r. opisywali węgiel błyszczący jako pewien gatunek węgla krystalicznego. Lepszą postać takiego węgla otrzymywał Fr. Fischer przez wydzielenie go z gazu oświetleniowego na powierzchniach gładkich. Hoffmann i Röhling twierdzili, że substancja węgla błyszczącego powstaje katalitycznie z węglowodorów szeregu melanowego, przepuszczanych nad karbidkami metali w formie bezpostaciowej wzgl. grafitowej na powierzchniach gładkich, chemicznie nie reagujących, przy temperaturze 650° i przy umiarkowanej szybkości wydzielania. Wgłębiając się w warunki tych doświadczeń i sposób postępowania, Kohlenschütter twierdzi, że w powyższym procesie powinna być pewna koordynacja między szybkością wydzielania się atomów węglowych i uporządkowania ich w pewne ugrupowania krystalograficzne, mianowicie szybkość wydzielania winna być mniejsza od szybkości segregacji atomów węgla, co z kolei zależy od charakteru gładkiej powierzchni.

Prześwietlenie promieniami X dla wyjaśnienia budowy węgla przeprowadzali również Arndt i Pollack, badając grafityzację antracytów i koksu, porównując je z węglem retortowym i drzewnym. Okazało się przy tym, że grafityzacja następuje przez narastanie uprzednio sformowanych kryształów grafitu, o wymiarach 10^{-7} do 10^{-4} cm; proces ten porównują z rekrytalizacją metali. Odmienne zachowanie się rozmaitych gatunków węgla tłumaczą oni hamowaniami przestrzennymi, np. w an-

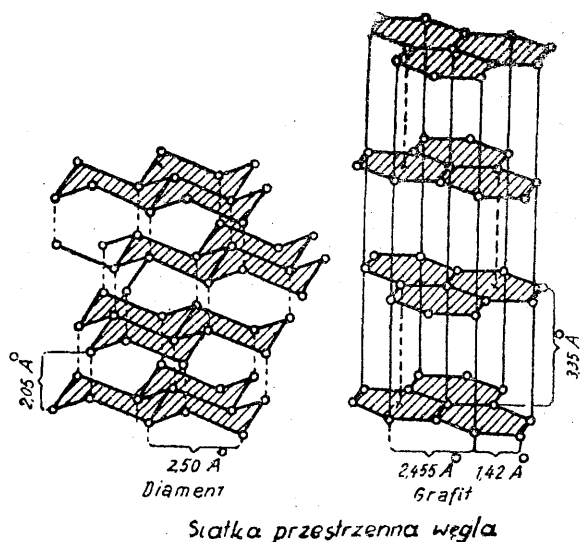
tracycie, dzięki jego budowie warstwowej, w węglu drzewnym — włóknistej jego strukturze.

W przeciwieństwie do Acheson'a nie zdołali oni ustalić sprzyjającego wpływu zawartości popiołu na przebieg grafityzacji i jako największy ciężar właściwy dla węgla grafitowego podają 2,18.

Łącznie ze zmianą anizotropii węgla badanych w świetle spolaryzowanym w gatunkach o większym stopniu owęglenia Hoffmann i Jenkner stwierdzają, że wraz ze wzrostem ciśnienia tektonicznego atomy węglowe zdają się układać w siatki przestrzenne typu grafitowego, co wyjaśnia duże przewodnictwo elektryczne rozmaicie owęglonych antracytów.

Badania rentgenowskie wielu gatunków węgla — pierwiastka, którymi w ostatnich czasach zajmował się U. Hoffmann stwierdziły, że wielkość kryształów węgla wzrasta wraz z temperaturą wytwarzania dalszej ich obróbki

Stwierdził to w licznych przykładach tak Hoffmann, jak zresztą i inne instytucje badające węgiel w Niemczech. W związku z tym W. Scheer (Glückauf nr. 44, 1941) wyodrębnia w węglu nagrzewanym dwa okresy tworzenia się siatki krystalograficznej grafitu:



1) Formowanie się podczas koksowania przy temperaturze do 1200° 6-bocznych utworów płaskich i równoległych, warstwowy ich układ. W warunkach tych związki węgla z wodorem ulegają rozkładowi i uwalniające się przy tym cząsteczki węglowe poczynają układać się w siatki przestrzenne o typie grafitu. Jednocześnie wzrasta przewodnictwo elektryczne na

skutek usuwania związków izolujących C-O i C-H. Tworzenie się większych kryształów kosztem mniejszych podczas koksowania jeszcze nie ma miejsca, natomiast zachodzi spiekanie w utwory bardziej zwarte, o mniejszych możliwościach adsorbcyjnych.

2) Grafityzacja. W tej fazie następuje wzrost większych kryształitów kosztem mniejszych. Wg. Hoffmann'a dolną granicą temperaturową tego procesu jest 1400° . Inni (Scheer) twierdzą, że wzrost kryształów zaczyna się zaznaczać już przy 1200° . Początek grafityzacji zdaje się być zależnym od gęstości materiału, np. sadza grafityzuje się oporniej; prawdopodobnie odgrywa tu rolę zbytnia wzajemna odległość zarodków krystalizacyjnych, lub też brak węglowodorów. W przeciwieństwie do tworzenia się kryształów grafitu podczas koksowania, rozrost ich podczas grafityzacji odbywa się przeważnie w jednym kierunku (osie). Przewodnictwo elektryczne nabyte przy koksowaniu, podczas grafityzacji wzrasta w stopniu nieznacznym.

Znamiennym jest, że koks powstały nawet z czystego węgla przy bardzo posuniętej grafityzacji posiada zwykle ciężar właściwy niższy (1,7 — 1,9) niż granitu (2,24 — 2,26). Obliczone zaś wymiary siatki przestrzennej dają liczby ciężaru właściwego bardzo zbliżone do teoretycznych — 2,24. Scheer tłumaczy różnicę tę (przy wyeliminowaniu węglowodorów i domieszek) istnieniem próżnych przestrzeni międzykrystalicznych, które przy zwykłych metodach oznaczania ciężaru właściwego (w ksyłolu) nie są wypełniane. Te tzw. „kryptopory” zajmują dość znaczną objętość, wg. Hoffmann'a np. na 1 gr. koks wnoszą $0,1 \text{ cm}^3$, czyli 20% objętości, w graficie koksowym — 6,6%. Prawdopodobnie wiele właściwości koks, między innymi reaktywność, zależna jest kryptopor, jak również zdolność adsorbcyjna i katalityczna. Ponieważ wielkość i kształt kryptopor uwarunkowane są wielkością kryształitów i wzajemnego ich rozmieszczenia, w tłumaczącym więc jest fakt różnych właściwości poszczególnych gatunków węgla, posiadających nawet jednakową wielkość kryształów. Zdolność adsorbcyjna węgla drobnokrystalicznych (węgiel aktywny, sadza acetylenowa, węgiel dla masek gazowych i w inn.) uwarunkowana jest nie tylko drobnymi wymiarami kryształów, lecz również bardzo luźnym ich układem o dużym stopniu dyspersji.

Równoległe ze zdolnością adsorbcyjną idzie w parze aktywność katalityczna. Obydwie wła-

ściwości są uzależnione jedynie od znacznie rozwiniętej mikropowierzchni, a nie od modyfikacji węgla-bezpostaciowej lub inn.

Powyższe badania, rozumowania oraz przypuszczenia nie dadzą nam zupełnie skonkretyzowanego obrazu przejścia węgla w grafit. Dotychczasowy stan tych badań pozwala jednak na stworzenie pewnych poglądów na mechanizm przejścia węgla w grafit przy nagrzewaniu do różnych temperatur. W pierwszym stadium tego procesu następuje rozkład węglowodorów, na skutek czego wydziela się węgiel elementarny w postaci drobnych cząsteczek węgla z jednoczesnym ulatnianiem się uwolnionej części wodoru. Wydzielone atomy węgla układają się zgodnie z siatką przestrzenną grafitu w postaci drobnych — równolegle uwarstwionych jedna na drugą łuseczek, z tendencją do różnienia ich głównie wszerek. Proces ten odbywa się w granicach temperatur normalnego koksowania, a więc maximum do 1200°. Z chwilą przekroczenia tej temperatury zaczyna się rozrost kryształików w zależności od materiału wyjściowego i to szczególnie w kierunku wysokościowym. Zwiększenie przewodnictwa elektrycznego jest największe w okresie nagrzewania do 1200°, po tym zaś wzrost

ten maleje. Zdolność adsorbcyjna, katalityczna oraz prawdopodobnie energia chemiczna (reakcyjność, palność) koksu uzależniona jest od wielkości kryształów grafitu, oraz zgęszczenia ich (kryptopory) w masie koksowej.

Taki obraz gratyfikacji jest oczywiście bardzo przybliżonym pierwszym podejściem. Niewątpliwie sam gatunek nagrzewanego węgla, jego właściwości petrograficzne, chemiczne itd., poza tym warunki prowadzenia koksowania, są b. ważnymi czynnikami powstawania grafitu węglowego. Na sprawę gratyfikacji koksu pozwałam sobie zwrócić uwagę czytelników „Hutnika” nie bez powodu. Łączy się ona ściśle z zagadnieniem poprawy gatunku koksu hutniczego, produkowanego z węgla górnośląskiego. Wadą jego jest słaba wytrzymałość mechaniczna i jednocześnie duża reakcyjność (palność). Obydwie te cechy znajdują się w ścisłym związku przyczynowym. Jednym ze środków, a prawdopodobnie i narazie jedynym, polepszenia wytrzymałości fizycznej i zwiększenia odporności chemicznej (zmniejszenia reakcyjności) koksu jest właśnie gratyfikacja jego. Chcąc ją technicznie zrealizować, należy dokładnie zrozumieć elementarne podstawy tego zjawiska.

Inż. Mieczysław STANKIEWICZ

Nowy sposób ubijania trzonów pieców stalowniczych

Każdy stalownik wie dobrze, jak wielką rolę w wytapieniu stali odgrywa dobry trzon pieca. Źle wykonany lub nieodpowiednio konserwowany trzon, przedłuża czas trwania topu, powoduje zaburzenia w przebiegu reakcji metalurgicznych. Wytapiana stal wskutek lokalnych wyżarów i dziur w trzonie jest niejednolicie wyrobiona o dużej ilości wtrąceń niemetalicznych. Wszystkie te wady topów, wyrabianych na złym trzonie, występują jeszcze jaskrawiej przy wytapieniu stali szlachetnej w piecach elektrycznych łukowych.

Ogólnie stosowany dotychczas sposób tworzenia nowego trzonu pieca metodą ubijania na zimno z mieszaniny drobnoziarnistego dolomitu względnie magnezytu prażonego i smoły hutniczej (piece martenowskie i elektryczne łukowe) lub metodą natapiania (spiekania) trzonu warstwami mieszanki dolomitu i mielonego żużla jako wiąznika (piece martenowskie) pozostawia wiele do życzenia głównie z powodu małej wytrzymałości trzonu i konieczności częstych napraw. Specjalnie niekorzystnie

odbija się to na prowadzeniu wytopów w piecach elektrycznych łukowych, gdzie po każdej poważniejszej naprawie trzonu trzeba go ogrzewać w celu spiekania prądem, stosując jako medium grzewcze odpadki elektrod lub koks.

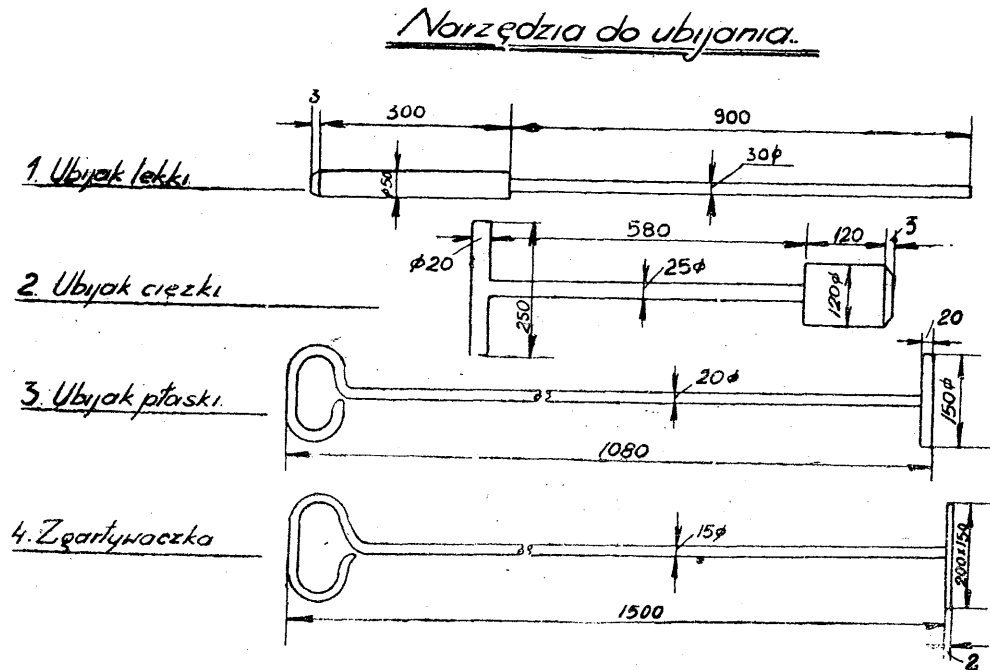
W roku 1943 została po raz pierwszy w Stalowej Woli zastosowaną nowa metoda ubijania trzonu pieca elektrycznego łukowego i martenowskiego, stanowiąca pewnego rodzaju przewrót w dotychczasowych poglądach na budowę trzonu pieców, a polegająca na specjalnym ubijaniu trzonu z miążkiego dolomitu prażonego bez żadnych dodatków.

Dobrze wyprażony dolomit ziarnisty o zawartości min. 30% MgO i max. 3% SiO₂ miele się w gniotowniku na mieszanke zawierającą: ca 60% miału o wielkości ziarna 0—1 mm, 20% 1—3 mm i 20% 3—5 mm. Przed zmieleniem dolomit ziarnisty należy starannie przesiać, aby zmniejszyć w nim zawartość szkodliwych domieszek; zmielony dolomit przed użyciem musi być dokładnie wysuszony. Do ubijania użyto dolomitu ze Szczakowej. Ubijanie trzonu

w piecu martenowskim o pojemności 30 t. odbywa się następująco: po całkowitym wyrwaniu starego trzonu aż do pierwszej warstwy cegieł magnezytowych ubija się ręcznie nowy trzon w 3-ch warstwach za pomocą ubijaków podanych na rysunku 1. Przed ubijaniem wy-

ne jest ubijanie ukosów prostopadle do powierzchni ubijanej.

Rozmieszczenie ubijających pokazane jest schematycznie na rysunku 2. Należy zwracać baczną uwagę na systematyczny i równomierny sposób pracy, gdyż wszelka niedokładność i nie-



Rys. 1.

równuje się kanty pomiędzy trzonem i ścianą dolomitem normalnej ziarnistości w ilości 4,5 t. Następnie nasypuje się pierwszą warstwę mielonego dolomitu w ilości 5—6 t. wyrównując ją zgartywaczką Nr. 4.

Zespół 2 × 16 robotników, zmieniających się co godzinę, w workach papierowych na nogach rozpoczyna ubijanie 1-ej warstwy za pomocą cienkiego końca lekkiego ubijaka Nr. 1 w ten sposób, że robotnik podnosi ubijak na wysokość około 30 cm i swobodnie opuszcza go na trzon. W ten sposób musi być cała warstwa równomiernie ubita. Dla uniknięcia nierównomierności w ubijaniu najlepiej podzielić zespół na 2 grupy, z których większa np. 12 ludzi, maszerując w równych odstępach jeden od drugiego, rozpoczyna ubijanie od krawędzi trzonu (przy ściankach), przesuwając się systematycznie ku środkowi pieca. Mniejsza grupa złożona z 4 ludzi, posuwając się po wewnętrznej elipsie trzonu z tendencją dośrodkowego przesuwania się, ubija środkową część trzonu. Ponieważ w czasie ubijania mielony dolomit ma tendencję obsypywania się ku środkowi pieca względnie tylnej ścianie, 2-ch robotników z zespołu musi stale podgarniać go ku krawędziom pieca; wskaza-

staranność w ubijaniu może odbić się fatalnie na wytrzymałość trzonu. Dlatego też wskazanym jest w końcowej fazie ubijania każdej warstwy zmienić rozstawienie ubijających następująco: zespół rozdzielony na 2 równe grupy rozstawia się na poprzecznej osi pieca plecami do siebie; każda grupa posuwa się tyralierą w kierunku głowicy jak to zaznaczono krzyżykami na rysunku 2. Następnie obie grupy wracają z powrotem od głowicy ku środkowi pieca. Ubijanie 1-ej warstwy trwa 8—10 godzin. Jeżeli ubijanie było wykonane starannie ubijak przyłożony siłą na ubitą warstwę nie powinien zagłębić się w niej więcej niż około 5 cm.

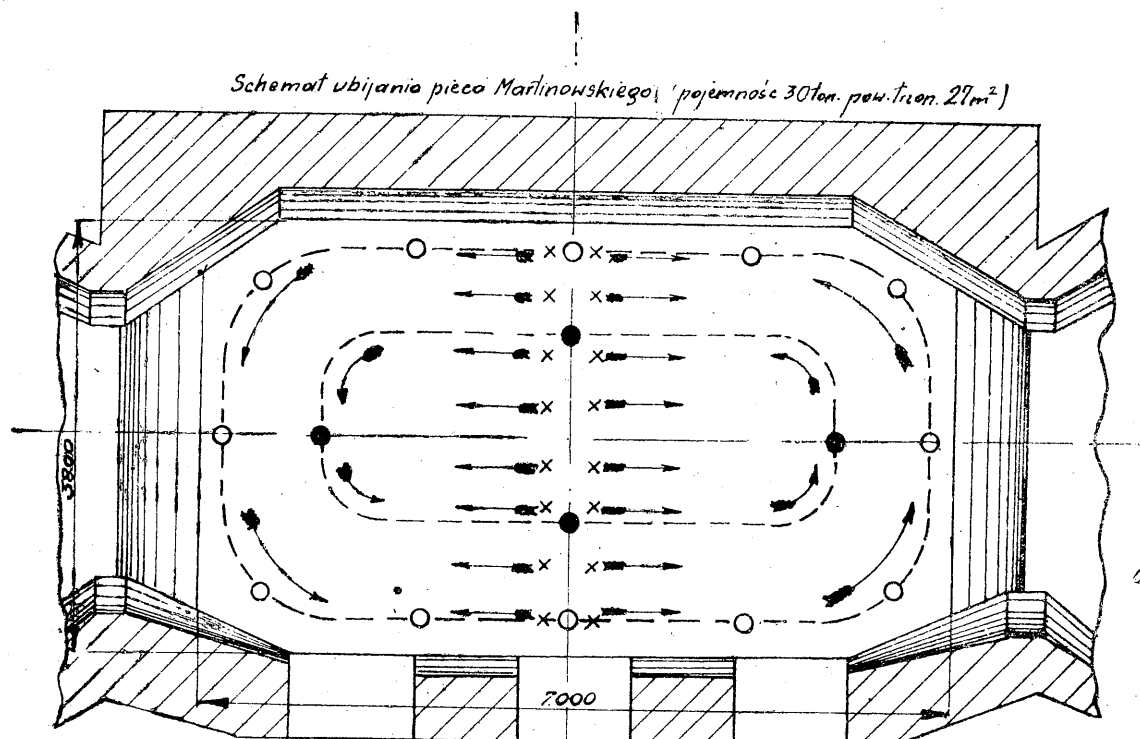
Ubijanie drugiej warstwy przeprowadza zespół 2 × 20 ubijających zmieniających się co godzinę. Na warstwę również wysypuje się 7—8 t. mielonej mieszanki, nadając jej zgartywaczkami Nr. 4 formę przyszłego trzonu. Ubijanie analogiczne jak przy pierwszej warstwie (ciągle jeszcze cieńszym końcem ubijaka nr. 1) trwa 10—12 godzin. Celem dobrego związania warstw ubijanie drugiej warstwy zakończy się, gdy ubijak zagłębia się w trzonie około 4 cm.

Trzecią warstwę ubija taki sam zespół jak warstwę drugą. Ubijanie trwa 12—14 godzin

zużywając 10—11 t. mieszanki, rozpostartej w piecu tak, aby uzyskać właściwą formę trzonu. Po 4—6 godzinach ubijania cienkim końcem ubijaka Nr. 1 zagłębia się on w trzonie tylko 3—4 cm; trzon zaczyna dźwięczeć, zwłaszcza w środkowej części gdzie łatwiej

Dla przykładu podajemy przebieg ubijania pieca 15 t. o grubości trzonu 350 mm i powierzchni około 10 m².

Po wyrwaniu starego trzonu i wygrzaniu warstwy cegieł magnezytowych drzewem i koksem, na oczyszczony spód pieca wsypu-



Rys. 2.

osiąga się związanie materiału. Teraz należy dookoła ubić krawędzie trzonu płaskim ubijakiem Nr. 3 tak, aby przy dalszym ubijaniu nie następowało zsuwanie się materiału z krawędzi ku środkowi. Dalsze ubijanie całego trzonu cienkim końcem ubijaka Nr. 1 trwa tak długo, aż ubijak nie zagłębia się przy silnym uderzeniu więcej, niż 2—3 cm. Teraz następuje ubijanie grubszym końcem ubijaka Nr. 1 trwające 3—4 godzin, i wreszcie ubijakiem Nr. 2 tak długo, dopóki cały trzon nie zacznie dźwięczeć metalicznie; wtedy tworzy on jednolity, ścisły blok ubitego materiału.

Po ukończonym ubijaniu ogrzewa się piec normalnie obsypując ziarnistym dolomitem filarki, tylną ścianę i rozpoczyna sadzenie; na pierwszy top w celu ochrony trzonu należy sadzić na spód tylko wióry i lekkie blachy. Po pierwszym spuszczeniu trzon powinien być twardy jak granit i całkowicie odporny na mechaniczne działanie wsadu.

Ubijanie pieca elektrycznego odbywa się podobnie jak pieca martenowskiego, z tym że warunki ubijania są ze względu na okrągły kształt pieca korzystniejsze.

je się 500 kg normalnego dolomitu ziarnistego wysianego, podgarniając go pod ściany i wypełniając nim skosy między ścianą i spodem. Następnie wsypuje się pierwszą warstwę mieszanki w ilości 2—2,5 t., podgarniając ją zgartywaczkami Nr. 4 celem nadania jej kształtu misy. Ubijanie przeprowadza zespół 2 × 10 ubijających, zmieniających się co godzinę, posuwając się w 2-ch grupach po zewnętrznym i środkowym obwodzie trzonu jak wskazuje rysunek 3. Ubijanie pierwszej warstwy trwa 6—8 godzin i jest ukończone wtedy, gdy cieńszy koniec ubijaka Nr. 1 przy uderzeniu o trzon nie zanurza się w nim głębiej niż 4 cm. Drugą warstwę w ilości 3—3,5 t. mieszanki ubija się tak jak pierwszą do chwili, gdy ubijak przy uderzeniu nie wchodzi głębiej w trzon jak 3—4 cm. Czas ubijania 8—10 godzin.

Trzecią warstwę tej samej grubości co druga ubija się początkowo cienkim końcem ubijaka Nr. 1 tak długo, dopóki ubijak nie wchodzi głębiej w trzon niż 3 cm. Następnie dla otrzymania właściwego kształtu trzonu podbija się boki dookoła ścian ubijakami płaskimi Nr. 3 przez 2 godziny; po tym czasie skosy trzonu

powinny być ubite w tym samym stopniu co spód. Dalsze ubijanie przeprowadza się grubszym końcem ubijaka Nr. 1 i następnie ubijakiem Nr. 2 dotąd, aż spód zacznie równomiernie dźwięczeć co jest oznaką, że stanowi jednolity masywny blok. Ubijanie trzeciej warstwy trwa 10—12 godzin.

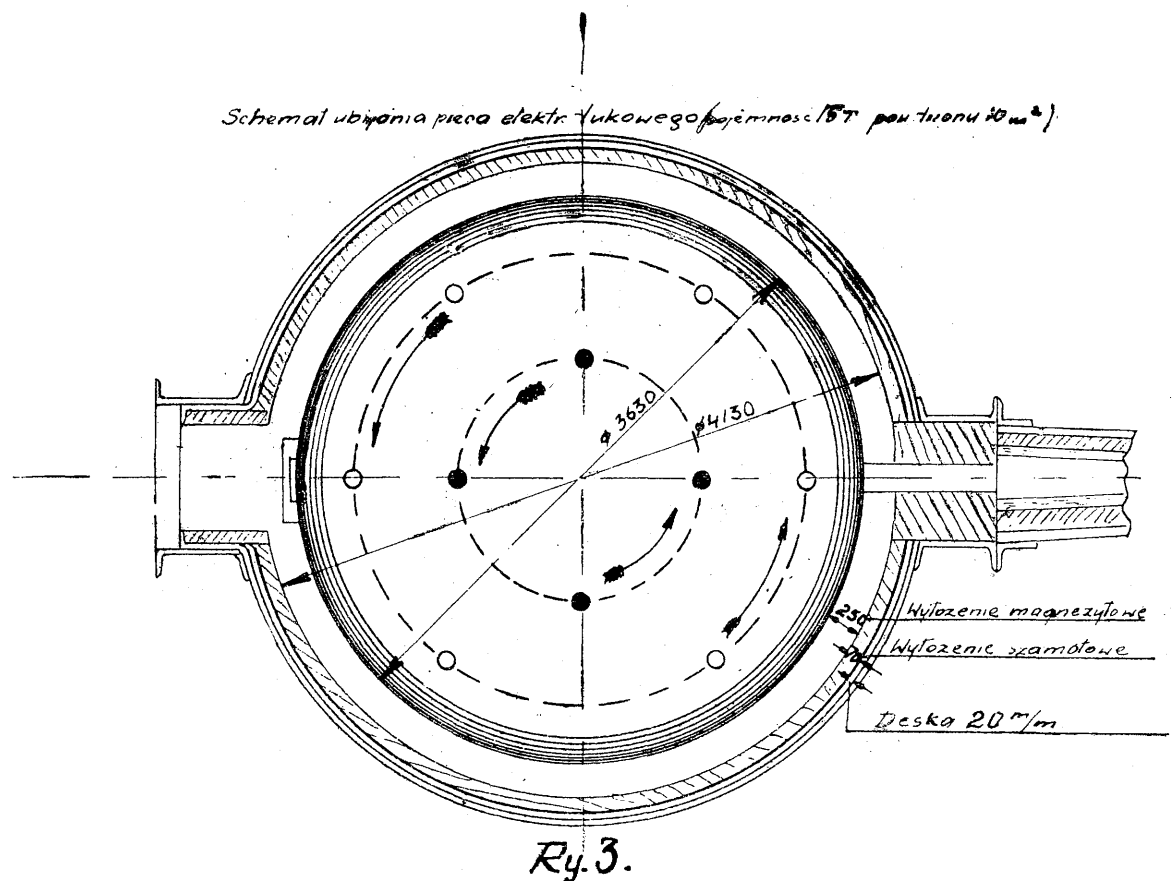
Ubijanie ścian w szablonie z blachy z normalnej mieszanki ziarnistego dolomitu względnie magnezytu i smoły odbywa się równocześnie z ubijaniem trzonu, należy tylko zwracać baczną uwagę, aby do mielonego dolomitu na trzon nie dostawał się dolomit ze smołą.

Po ubiciu trzona i ścian można ogrzewać piec albo odpadkami elektrod, albo wprost wsadem. W pierwszym wypadku wyklada się trzon pieca blachami, na spód wkłada się ostrożnie możliwie duże kawałki odpadków elektrod, dla lepszego kontaktu daje się pod pracujące elektrody drobne kawałki odpadków i ogrzewa stopniowo, stosując przerwy w załączaniu prądu. W drugim wypadku po wyłożeniu trzonu

W żadnym wypadku przy tej metodzie ubijania nie należy stosować przy pierwszych topach wsadu płynnego, wskutek obawy wypłynięcia trzonu.

Ubijanie trzonów pieców stalowniczych wyżej podaną metodą jest nowym krokiem w postępie stalownictwa przez stworzenie lepszych, niż to miało miejsce dotychczas, warunków wytapiania stali. Nie chodzi tu wyłącznie o zwiększenie bezwzględnej wytrzymałości trzonów, (która przy tej metodzie zwiększa się kilkakrotnie), ile o utrzymanie trzonu w należytym stanie bez skłonności do tworzenia się dziur, których naprawa przy ciągłym biegu pieca jest trudna i nie zawsze skuteczna.

Stara zasada stalownicza, że na złym trzonie nie da się wytapiać dobrej stali, pozostanie zawsze słuszną nawet przy jaknajdalej idącym postępie w metalurgicznych metodach prowadzenia wytopu. W odróżnieniu od procesów kwaśnych, w procesie zasadowym trzon pieca nie powinien brać udziału w reakcjach metalur-



blachami sadzi się piec koszem lub ręcznie złomem drobnym i wiórami, dając wsad nieco mniejszy niż normalnie. Topienie przeprowadza się początkowo bardzo ostrożnie, stosując częste przerwy w załączaniu pieca. Pierwszy top trwa 12—15 godzin od załączenia prądu.

gicznych, pozostawiając tę rolę wyłącznie warstwie żużla. Możliwym to jest tylko przy trzonie strukturalnie jednolitym, o dużej wytrzymałości zarówno mechanicznej jak i termicznej. Powyższa metoda ubijania płaskich trzonów pieców stalowniczych jest wynikiem

doświadczeń nad ubijaniem tygli kwaśnych i zasadowych np. dla pieców indukcyjnych bezrdzeniowych, ubijanych w szablonie z suchego piasku kwarcowego względnie mączki magnezytowej. Ideą przewodnią metody tej jest przez ubijanie wycisnąć powietrze z miążskiego dolomitu, który ubity w jednolity maszynowy blok nie potrzebuje dla spieczenia żadnego lepiszcza w postaci smoły lub mielonego żużla.

Jak każda metoda tak i ta ma swoje wymagania, które muszą być spełnione, aby uzyskać właściwe rezultaty. Oprócz jakości dolomitu zasadniczym warunkiem otrzymania dobrego trzonu jest tu pedantyczna czystość i staranność przy ubijaniu. Praca ubijania jest bardzo męcząca z powodu swej monotonności i wymaga starannego doboru ludzi, gwarantujących sumienne wykonanie. Wszelkie uchybienia i niedociągnięcia w podanych przepisach ubijania mogą mieć fatalne następstwa już przy pierwszym wytopie.

Na jednym z pieców elektrycznych, gdzie zastosowano po raz pierwszy ubijanie trzonu tą metodą, wskutek niedokładnego wysuszenia dolomitu i zbyt pospiesznego ubijania górnej warstwy, po roztopieniu pierwszego topu wypłynęła $\frac{1}{3}$ część trzonu przy tak silnym „burzeniu” w piecu, że trzeba było niewyrobioną stal czempredziej spuszczać do kadzi, gdyż zachodziła obawa, że top ucieknie spodem.

Jednym z warunków długotrwałości trzonu jest dobra jego konserwacja. Przy trzonach ubijanych tą metodą zasadniczo nie powinno być większych napraw pod warunkiem starannego pielęgnowania trzonu po każdym spuście. Nie należy doprowadzić do utworzenia się większej dziury, zasypując po spuście każde wgłębienie czy wżarcie mączką dolomitową po uprzednim oczyszczeniu go z resztek metalu.

* * *

Wnio ski:

Dotychczasowe wyniki pracy na trzonach, ubijanych nową metodą, roku ją jej jak najlepszą przyszłość i dają stalownikowi optymalne możliwości wytapiania stali w warunkach dobrego trzonu. Metoda ta jest ciągle jeszcze w stadium ulepszeń i nowych doświadczeń. Wskazano by zastąpić uciążliwe i męczące ubijanie ręczne ubijaniem zmechanizowanym co powinno być wdzięcznym zadaniem twórczej pracy polskiego stalownika. W obecnej epoce hutnictwa polskiego, kiedy zniknęły zazdrośnie strzeżone „tajemnice” firmowe należałoby sobie życzyć, ażeby wszystkie nasze stalownie wzięły czynny udział w udoskonaleniu tej metody, co w rezultacie doprowadzi do zmniejszenia kosztów napraw pieców, skrócenia czasu przestojów a co najważniejsze do polepszenia jakości wytapianej stali.

Inż. Paweł KIELSKI

Zagadnienie procesu thomasowskiego w Polsce

Zagadnienie procesu thomasowskiego weszło na łamy „Hutnika” od pierwszego numeru w odrodzonej Polsce.

Uważam, że prac związanych z tym procesem winno być jak najwięcej, dlatego, aby grono ludzi któremu to zagadnienie zostanie zlecone do ostatecznego rozpracowania, dysponowało możliwie największą ilością materiału naświetlonego z różnych stron.

Jest to sprawa ważna tak z punktu widzenia hutnictwa jak i gospodarki kraju i winna wciągnać do rozpatrzenia jak najszersze koło fachowców.

Chodzi o wyjaśnienie:

- 1) czy i dlaczego proces thomasowski jest dla nas ważny;
- 2) czy i jakie widoki rozwojowe ma proces ten w Polsce.

Jednym słowem czy mamy warunki konieczne i wystarczające na rozwinięcie procesu thomasowskiego.

Obejmując Śląsk po pierwszej wojnie światowej, przejechaliśmy konwertory thomasowskie na

Hucie Pokój. Na skutek trudności w zbyciu wyrobów ze stali thomasowskiej konwertory zostały zatrzymane, a w kilka lat rozebrane, ustępując miejsca piecom martenowskim.

Ta sama huta w parę lat później przystępuje do opracowania specjalnego procesu przerabiania surówki thomasowskiej w piecach martenowskich.

Myśl tę podejmuje kierownictwo Wspólnoty Interesów realizując na Hucie Kościuszko, opracowując równocześnie plany budowy thomasowni. W czasie obecnej wojny Niemcy zarzucili produkcję thomasyny w Hucie Pokój i Kościuszko. Z pozostałych jednak dokumentów widać, że rozważano projekt budowy thomasowni.

Z powyższego widać, że zagadnienie procesu thomasowskiego w warunkach naszego hutnictwa utrzymuje się na powierzchni rozważań niezależnie od tego, kto nim kieruje.

Na to, co jest przyczyną tego stanu rzeczy, daję nam odpowiedź namiary wielkopiecowe na surówkę thomasowską hut Pokój i Kościuszko.

Huta Pokój

Ruda darniowa	1 000 kg
„ Boży Dar	160 „
Żużel martenowski	280 „
„ „ fosfor.	80 „
Ruda częstochowska	240 „
Żużel fryaserski	80 „
Aglomeratory z wypazków	320 „
Złom	320 „
Topnik	600 „
Koks	1 100 „

Huta Kościuszko

Ruda darniowa	850 kg
Żużel martenowski	225 „
Ruda częstochowska	620 „
Brykiety i wypaiki	270 „
Złom	45 „
Ruda Marampa	510 „
Topnik	530 „
Koks	1 120 „

Z namiarów tych wynika, że przyczyną aktualności procesu są nasze rudy żelazne, biedne co do zawartości Fe, ale bogate w „P“. Jest jasne, że na naszych rudach nie możemy oprzeć naszego hutnictwa, ale udział ich musi być odpowiedni do ich zasobów.

Zagadnienie to jest ważne tak ze stanowiska hutnictwa jak i kopalnictwa rud żelaznych. Kopalnictwo rud musi przejść z dotychczasowego prymitywu do racjonalnych metod wydobywania. To zadanie nie zostanie rozwiązane bez zapewnienia stałego odbioru odpowiedniej ilości rud.

Kierownictwo Hut Pokój i Kościuszko, chcąc przerabiać większą ilość rud krajowych, poszło przed wojną, we właściwym kierunku. Zanieczenie surówki martenowskiej fosforem i narażanie stalowni martenowskich na duże trudności, przy równoczesnej stracie fosforu jest gospodarczym błędem, zwłaszcza w kraju rolniczym. Przerabiano więc krajowe rudy fosforowe na surówkę thomasowską i bez nowych inwestycji przerabiano ją w specjalnych procesach martenowskich. Dzisiaj, kiedy całe hutnictwo i kopalnictwo rud znalazło się pod jednym kierownictwem, zagadnienie przerobu krajowych rud fosforowych musi znaleźć właściwe rozwiązanie.

Istnieje kilka sposobów przerobu surówki z dużą zawartością „P“ (Bertradt Thid, Hoesch, Talbot) najwięcej korzyści daje jednak czysty proces thomasowski.

Ponieważ w tym wypadku chodzi o budowę nowego specjalnego urządzenia, należy się za-

stanowić, czy mamy dostateczne podstawy surowcowe pod tę nową inwestycję.

Z dotychczasowej znajomości zasobów naszych rud fosforowych wynika (Inż. K. Krajewski — Hutnik Nr. 2/45, str. 62), że sprawa nie przedstawia się pomyślnie. W tej chwili przedstawia się ona tak, że przerabianie naszych rud w obecnie stosowanych procesach utrudnia pracę i nie pozwala na wykorzystanie fosforu, a na właściwie celowe rozwiązanie jest tych rud za mało.

Ponieważ prawdopodobne zasoby są dużo większe od stwierdzonych przy równoczesnym istnieniu terenów nie zbadanych, co do których są przypuszczenia, że zawierają złoża rud, K. R. i R. H. zaleciła natychmiastowe przystąpienie do dokładnej inwentaryzacji wszystkich krajowych zasobów rud żelaznych, zalecając równocześnie wstrzymanie eksploatacji kopalni „Boży Dar“.

Po dokonaniu tej pracy będzie można ostatecznie postawić kropkę nad „i“ w sprawie procesu thomasowskiego.

Zdawałoby się, że takie postawienie sprawy odwlecze realizację w nieskończoność. Jeżeli jednak popatrzymy prawdzie w oczy, to dojdziemy do wniosku, że inaczej być nie może z zupełnie innych powodów.

Thomasownia musi znaleźć miejsce w nowej hucie. Możliwości finansowe kraju zniszczonego wojną przy olbrzymich zapotrzebowaniach kredytowych na wszystkich odcinkach życia gospodarczego pozwolą nam w tej chwili najwyżej na zestrojenie obecnego hutnictwa i to w najlepszym wypadku w ciągu trzech lat.

Rzeczywistość naszego hutnictwa jest taka, że w stalowniach jesteśmy najmocniejsi i zestrojenie będzie polegać na:

- 1) powiększeniu ilości w-pieców celem zaopatrzenia stalowni w surówkę;
- 2) dobudowaniu walcowni, aby tę ilość stali można było przerobić.

W ciągu, tych paru lat, potrzebnych na dozbudowanie obecnego stanu hutnictwa, dowiemy się o stanie naszych zasobów rudnych, tak co do ilości jak i jakości, rozważymy i rozwiążemy zagadnienie procesu thomasowskiego teoretycznie, aby w następnym etapie przystąpić do realizacji.

Dzisiaj należy podkreślić, że przy wszelkich rozważaniach dotyczących bilansu fosforu nie wolno nam zopominać o żużlu martenowskim.

Na każdy milion ton stali surowej martenowskiej otrzymamy ok. 140.000 ton żużla, zawierającego:

- | | |
|--------------------------------------|-----------------------------------|
| 1) ok. 18.000 t Fe, co odpowiada ok. | 30.000 t rudy zagranicznej 60% Fe |
| 2) „ 7.000 „ Mn „ „ „ | 17.000 „ „ „ 40% Mn |
| 3) „ 1.400 „ P „ „ „ | 140.000 „ „ „ 1% P |
| 4) „ 38.000 „ wolnego CaO „ | 76.000 „ kamienia wapiennego |

Chcąc sprowadzić do hut obliczone równowartości, uwzględniając, że pozycja 1 będzie się mieścić w pozycji 3, musielibyśmy zapłacić w przedwojennych złotych

za 140.000 t rudy 60% Fe i 1% P	= 5,712.000 zł
„ 17.000 „ „ 40% Mn	= 1,360.000 „
„ 76.000 „ wapienia	= 228.000 „
razem:	7,300.000 zł

z czego za rudy Fe i Mn musielibyśmy zapłacić dewizami, a jako żużel kosztuje nas tylko tyle co załadunek i transport.*)

Jesteśmy za biedni, aby wyrzucać na zwały tak duże ilości cennych tworzyw. Wartość żużla martenowskiego oceniali już przed wojną huty, jak to widać z przytoczonych namiarów, a nam tym bardziej nie wolno inaczej traktować tego materiału. W namiarze Huty Kościuszko i Pokój cały P pochodził z tworzyw krajowych, w tym żużla martenowskiego w Hucie Kościuszko 12%, w Hucie Pokój ok. 14%.

Należy przyjąć jako zasadę, aby na zewnątrz hutnictwa oddawać tylko żużel w-pieczowy, i to jako surowiec dla cementowni lub w formie cegieł czy waty żużlowej, a jeśli go będzie jeszcze za dużo, to jako podsadzkę do kopalń.

W ten sposób położymy tamę hałdom obok hut, które zajmują co raz większe tereny, mogące być z korzyścią wyzyskane dla innych celów, a tak stanowią dla wielu hut i okolicy poważny problem.

Jest jasne, że w-piece produkujące surówkę thomasowską, nie będą w stanie przerobić wszystkiego żużla martenowskiego. Pierwsze ograniczenie będzie stanowił mangan, którego zawartość w surówce thomasowskiej nie powinna przekraczać 1,5%. Resztę żużla winny przerobić w-piece, produkujące surówkę martenowską ze względu na Mn.

Dzisiejsze ograniczenie w przerobieniu żużla z powodu dużej zawartości P odpadnie z chwilą przerobu wszystkich rud z większą zawartością fosforu na surówkę thomasowską. Gdyby się udało oddzielać już na stalowni martenowskiej żużel z topów o dużej zawartości „P” od żużla z topów o małej zawartości „P” i według tego kierować go do produkcji surówki thomasowskiej lub martenowskiej, żużel martenowski odegrałby rolę magazyniera i transportera fosforu w procesach hutniczych. Oczywiście taka gospodarka żużlowa pociągnęłaby za sobą konieczność zorganizowania na stalowniach odpowiedniego nadzoru, ale korzyści ogólnie gospodarcze kraju pokryją ten trud.

Wydział Hutniczy opracowując wytyczne dla Komisji stalowniczej, powołanej do zbadania stanu naszych stalowni, postawił jako jeden z punktów zbadanie gospodarki żużlem. Okaza-

*) Rachunek powyższy wymaga wyjaśnienia. -- Na pokrycie strat w żużlu potrzebujemy 18.000 t Fe. W 140.000 t rudy fosforowej sprowadzamy 84.000 t Fe, otrzymujemy nadmiar 66.000 t Fe, co odpowiada 110.000 t rudy 60 proc. o wartości około 4.400.000 zł. Strata więc przez usunięcie żużla na hałdy wyniosłaby 2.900.000 zł na każdy milion ton stali martenowskiej. Ponieważ jednak samego fosforu sprowadzać nie jesteśmy w stanie, wydatek 4.400.000 zł na rudy zagraniczne jest konieczny.

ło się, że wszystkie w-piece przerabiają żużel martenowski w różnych ilościach. Najwięcej przerabia Huta Florian, sprowadzając jeszcze większość żużla ze stalowni Huty Laura. Niemniej dużo żużla idzie na hałdy razem z innymi odpadkami, uniemożliwiając w ten sposób odzyskanie tego żużla w przyszłości.

Nasuwa się konieczność wybrania na hutach odpowiednich miejsc dla składania żużla martenowskiego, aby w przyszłości można było go bez trudności wykorzystać.

Prof. inż. Krotkiewski wyklucza przerabianie żużla martenowskiego w nowoczesnych w-pieczach na surówkę thomasowską. Możliwe, że amerykańskiemu przemysłowi hutniczemu, dysponującemu olbrzymimi zasobami dobrych rud, nie zależy w tej chwili na przerobieniu żużla martenowskiego, ale w naszych warunkach należałoby przeliczyć, czy plusy jakie dają nowoczesne amerykańskie w-piece są tak duże, że możemy z korzyścią dla gospodarki kraju usunąć z obiegu hutniczego żużel martenowski. Osobiście wydaje mi się to wątpliwe.

Przy wyborze rozmiarów wielkich pieców musimy mieć na uwadze naszą rzeczywistość i przystosować je do:

- 1) pewności ruchu, zapewniającej ciągłość pracy huty tak ze względu na stalownię jak i gospodarkę cieplną;
- 2) surowców, którymi hutnictwo dysponuje.

Najlepszy i najnowocześniejszy piec, który tych postulatów nie będzie spełniał, będzie w danych warunkach złym piecem.

Duże jednostki należy budować tam, gdzie istnienie najmniej 2 takich jednostek będzie usprawiedliwione zapotrzebowaniem surówki i będzie istniała możliwość zaopatrzenia w odpowiednie surowce (koks, rudy). Wielkie piece, które będą produkować surówkę thomasowską winny być dostosowane do możliwości przerobu naszych rud i żużla martenowskiego.

Przyjmując za prof. Krotkiewskim produkcję surówki thomasowskiej z 2% P — 550.000 t rocznie, winniśmy otrzymać 126.000 t thomasyny.

Z tej ilości prof. Krotkiewski proponuje zamknięcie w obiegu kołowym wielki piec — konwertor: wielki piec, 60% thomasyny, pozostawiając dla rolnictwa 40%, czyli ok. 50.000 ton rocznie.

Te 60% thomasyny ma pozwalać przy tym samym dopływie świeżego fosforu na wyprodukowanie ok. 330.000 t surówki rocznie, przy czym thomasynę tę rolnictwo ma otrzymać z opóźnieniem.

Tę samą myśl rozważa P. Reichardt (St. u. E. 1937, str. 1104) proponuje jednak zamknięcie w obiegu 20% thomasyny, podkreślając, że na skutek strat P w stali i żużlu wielkopieczowym nie wszystkich fosfor wróci do rolnictwa.

Odnosnie bilansu cieplnego przyjmuję, że ta ilość ciepła, która zostanie zużyta w wielkim piecu na rozkład $P^2 O_5$ zostanie zwrócona w konwertorze przez spalanie na $P_2 O_5$.

Na pierwszy rzut oka takie postawienie sprawy wydaje się być nadzwyczajnym. Ponieważ jednak przypomina perpetuum mobile budzi zastrzeżenia.

Z wprowadzonego do wielkiego pieca fosforu odzyskuje się w żużlu thomasowskim ok. 92%. 8% stanowią straty w żużlu wielkopiecowym i stali.

Wprowadzając w obieg zamknięty 76.000 t gotowej thomasyny tracimy bezpowrotnie dla rolnictwa ok. 7.000 t rocznie.

Uwaga prof. Krotkiewskiego, że wprowadzona do wielkiego pieca thomasyna jest posledniego gatunku o małej rozpuszczalności P_2O_5 w kwasie cytrynowym, nie jest zgodna z danymi literatury technicznej, gdzie przyjmuje się 220 do 250 kg thomasyny z tony surówki, co zgadza się z bilansem fosforu. Poza tym wiadomo, że istnieją sposoby zwiększania rozpuszczalności P_2O_5 żużla w kwasie cytrynowym.

Co do bilansu cieplnego to uwaga p. Reicharda jest słuszna w przybliżeniu (nie uwzględniając strat P) odnośnie samego P_2O_5 . Ponieważ kwas fosforowy stanowi w żużlu thomasowskim ok. 20%, reszta stanowiąca 80% wymaga w wielkim piecu dopływu ciepła bez zwrotu w konwertorze.

Przyjmując zasadę prof. Krotkiewskiego w założeniu, że to co straci rolnictwo na thomasynie, zyska hutnictwo na taniej produkcji stali, i rozkładając zasoby krajowych rud darniowych na 73 lat, przyjmujemy ograniczenie wydobycia tych rud do ok. 28.000 t rocznie. Takie wydobycie nie pozwoliłoby na wyjście z dzisiejszego prymitywu krajowemu kopalnictwu rud darniowych.

Biorąc pod uwagę, że prawdopodobne zasoby rud darniowych i innych fosforowych są dużo wyższe od obecnie stwierdzonych przy istnieniu terenów niezbadanych, można przyjąć już teraz wystarczalność stwierdzonych zapasów na 20 lat przy wydobyciu 100.000 ton rocznie.

Niedobór fosforu, który zmusza prof. Krotkiewskiego do zużycia 76.000 t żużla thomasowskiego, wynosi ok. 4.600 t P rocznie.

Zwiększając udział rud darniowych z 28.000 na 100.000 rocznie, otrzymamy nadwyżkę 1.440 ton P.

Wprowadzając do namiaru proponowane przez inż. Kawińskiego 550 kg żużla na tonę stali, co wyniesie rocznie 192.500 t żużla z zawartością 1% P, otrzymamy 1.925 t P — razem 3.385 t, co pokrywa niedobór w 63%. Resztę winny pokryć fosforyty i odpadkowy żużel thomasowski.

Na zakończenie należy dodać parę słów odnośnie procesu thomasowskiego ze strony rolnictwa.

W Niemczech w roku 1936 oprócz innych nawozów sztucznych zużyto, w przeliczeniu na czysty fosfor, 13 kg P na hektar uprawnej roli.

Zbiory z hektaru w porównaniu z Polską przedstawiały się następująco:

	Polska q/ha	Niemcy q/ha
Zyto	10,9	17,4
Pszonica	11,2	21,4
Jęczmień	12,0	20,3
Owies	11,6	19,4
Ziemniaki	113,7	156,2

Chcąc utrzymać produkcję „P” na poziomie rolnictwa niemieckiego, Polska w granicach z 1939 r. potrzebowałaby ok. 250.000 t P rocznie, co odpowiada ok. 2.800.000 t thomasyny.

Produkcja polska nawozów sztucznych z zawartością „P” w tysiącach ton przedstawiała się następująco:

	1913	1928	1936
Superfosfaty wapniowe	196	274	113
Thomasyna	164	3	—

Jak z powyższego widać, proces thomasowski jest równie ważny ze stanowiska naszego rolnictwa jak i hutnictwa i przy wszelkich rozważaniach nie wolno nam o tym zapominać.

Inż. Michał BOGACZ.

Odpylanie gazów przemysłowych

Problemem odpylania gazów świat techniczny zajmował się pierwotnie ze względów produkcyjnych. Chodziło mu bowiem o zmniejszenie marnotrawstwa surowców, o podniesienie jakości produktów, lub o otrzymanie produktu pod postacią pyłu.

Następnie dopiero zaczęto zajmować się tym problemem ze względów higienicznych i zdrowotnych.

W miarę rozwoju przemysłu problem ten stawał się coraz bardziej aktualny i dziś prawie że nie ma już takiej gałęzi przemysłu, w której przynajmniej ubocznie nie wchodziłby w rachubę. Na początku celem odpylania gazów zaczęto stosować długie na kilkaset metrów kanały i komory pyłowe, w których pyły na skutek znacznego zmniejszenia się szybkości przepływu

gazów, opadały na dno. I dziś te sposoby stosowane są tam, gdzie idzie o częściowe odpylenie lub o jakościową segregację pyłów.

Dodatkowo stosują różnego rodzaju przegrody w komorach, a niejednokrotnie i wpryskiwanie wody, aby cząstki pyłu mogły być łatwiej wytrącone ze strumienia gazów.

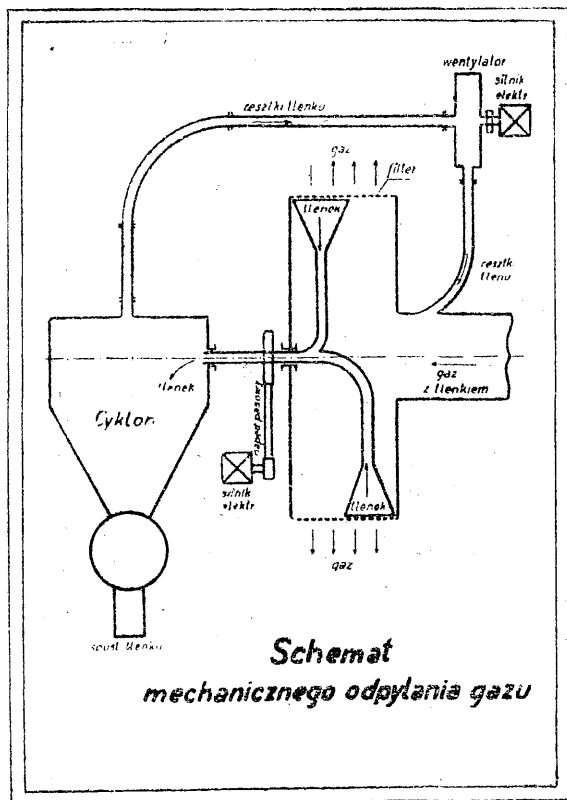
Następnymi metodami odpylania gazów były: filtrowanie przez warstwy ciał stałych i filtrowanie przez materiały włókiennicze. Tak pierwsza jak i druga metoda są dzisiaj na wielką skalę stosowane w różnych gałęziach przemysłu.

Filtrowanie gazów przez ciała stałe uzupełniono zraszaniem ich, oraz zaczęto dobierać takie materiały, aby nie ulegały łatwo kruszeniu, miały możliwie dużą powierzchnię rozwiniętą

oraz umożliwiały równomierny rozdział przepływających gazów.

Pierwotny sposób filtrowania gazów przez materiały włókiennicze polega na doprowadzeniu gazów od spodu do wiszącego nieruchomo worka długości do 12 mtr. i średnicy do 0,6 m.

Pył osiada na wewnętrznej stronie worka, a gaz wydostaje się na zewnątrz przez materiał. Co pewien okres czasu, w zależności od ilości pyłu zawartego w gazach, robotnik musi wcho-



dzić między worki i wytrząsać z nich nagromadzony pył.

Następnie zaczęto stosować filtry workowe zawieszane seriami u ruchomych ram w komorach szczelnie zamkniętych, przy czym periodycznie i automatycznie worki te były wstrząsane przez szybkie opuszczanie i podnoszenie ram, u których wisiały; a przepływ gazów w tym czasie był zamykany.

Aby łatwiej oderwać cząstki pyłu od materiału filtrującego zaczęto stosować, w chwili wstrząsania worków, ssanie przez materiał filtrujący powietrza bądź zimnego, bądź też ogrzanego i to w odwrotnym kierunku do biegu gazów z pyłem.

Metody filtracyjne uważane są jako metody prawie całkowitego odpylania gazów to zn. pył zostaje w 99% i więcej usunięty z gazów.

Metoda filtracyjna workowa używana jest i dzisiaj jeszcze we wszystkich stopniach rozwoju.

Tam, gdzie miejsce pod budowę nie odgrywa roli, gdzie gazy uchodzące z workowni nie zawierają wcale lub bardzo mało SO_2 i CO , stosują i dziś duże odpylnie workowe z obsługą ręczną, wymagającą 5-8 m^2 materiału filtrującego na 1 m^3 gazu.

We wszystkich innych wypadkach stosowane są workownie zmechanizowane, z których gazy łatwo odprowadzić do komina i w których robotnik nie ma potrzeby wchodzić do komory gazowej. W tych wypadkach powierzchnia filtrująca wymagana jest daleko mniejsza bo od 1,5 do 0,8 m^2 na 1 m^3 gazu, w zależności od ilości pyłu w gazach. W związku ze wzrostem przepływu gazu przez 1 m^2 powierzchni filtrującej, zmniejsza się okres używalności worków.

Gdy w dużych workowniach ręcznych worki w pomyślnych warunkach wytrzymują do 2 lat, to w całkowicie zmechanizowanych okres ten niejednokrotnie spada do 3 miesięcy.

Na okres używalności worków ma wpływ temperatura gazów i zawartość SO_2 w gazach. Temperatura gazów nie powinna przekraczać 120°C tak dla wełnianych jak i bawełnianych worków, a jeżeli na to pozwala wilgotność gazów, winna być trzymana od 60 do 80°C. Temperatury takie łatwiej dadzą się utrzymać stosując duże i przewiewne odpylnie.

System ten polega na przepuszczaniu gazów przez pola elektryczne, wytworzone przez elektrody ujemne (druty o ok. 2 mm), zawieszane między płytami falistymi lub centrycznie w rurach stojących, które stanowią elektrody dodatnie.

Elektrody ujemne połączone są ze źródłem prądu stałego o napięciu ok. 50.000 V i dokładnie izolowane od całej aparatury.

Elektrody dodatnie natomiast wraz z całą aparaturą są uziemione. W czasie przepływu gazu cząsteczki pyłu otrzymują ładunek ujemny i oddając go elektrodzie dodatniej na niej osiadają. Jednocześnie niektóre cząsteczki pyłu, przepływając przez niejednorodne pole elektryczne, wskutek indukcji otrzymują ładunek dodatni, a ten oddają elektrodom ujemnym i też na nich osiadają. Stąd wynika konieczność usuwania pyłu zarówno z elektrod dodatnich jak i z elektrod ujemnych i dzieje się to za pomocą tzw. ostukiwania.

Na sprawne funkcjonowanie odpylni elektrycznej mają wpływ: szybkość przepływu gazu, temperatura, stopień nasycenia gazów parą wodną oraz czystość elektrod zwłaszcza ujemnych, inaczej zwanych promieniującymi.

Zwiększając szybkość przepływu gazu skrącamy czas jonizacji cząsteczek pyłu; z podwyższeniem temperatury zwiększa się objętość gazów, a spada stopień nasycenia parą wodną; ze zmniejszeniem stopnia nasycenia parą wodną zmniejsza się przewodnictwo elektryczne w gazach i wreszcie zanieczyszczenie elektrod ujemnych (promieniujących) działa jak izolacja, a narosty pyłu na elektrodach dodatnich powodują krótkie spięcie.

Należy wspomnieć jeszcze o jednej metodzie odpylania, która niejednokrotnie jest stosowana, najczęściej jednak jako odpylanie wstępne i przy odpowiedniej ziarnistości pyłu i odpowiedniej szybkości przepływu gazu oddaje duże usługi. Jest to metoda cyklonowa, której działanie można porównać z działaniem wirówki. Gazy z pyłem doprowadzane są stycznie do ścianek cyklonu przy czym cząstki pyłu odrzucone szybkim wirami gazu do ścianki cyklonu ocierają się o nią i opadają, a gaz po zatoczeniu łuku kieruje się do odprowadzającej go rury, umieszczonej w centrum cyklonu.

Jako metody prawie całkowitego odpylania gazów pozostają w dzisiejszych czasach tylko metoda filtracyjna i elektryczna nie licząc metody wymywania pyłu z gazów, co tylko w niewielu gałęziach przemysłu jest stosowane. Filtry workowe, z workami wstrząsanymi automatycznie, z dopływem powietrza w kierunku odwrotnym do przepływu gazów, wytrzymują konkurencję z kosztownymi i wymagającymi starannej obsługi odpylniami elektrycznymi. Tylko w wypadkach, gdy gazy zawierają SO_2 lub gdy temperatura nie da się stale utrzymać niżej $100^\circ C$, czy to ze względów na wysokie koszty chłodzenia, czy też ze względu na zawartość wilgoci w gazach, odpylnie elektryczne mają przewagę.

Nic więc dziwnego, że obecne metody odpylania nie zadawają świata technicznego i umysły wynalazcze szukają nowych sposobów

mniej kosztownych, a bardziej praktycznych, wyłączających zaburzenia niemal całkowicie, nawet przy mniej starannej obsłudze, a co najważniejsze izolujących prawie całkowicie robotnika od stykania się z pyłem, tak niejednokrotnie szkodliwym dla jego zdrowia.

Dla zainteresowanych problemem odpylania gazów przytoczę jeden z polskich patentów, aby zobrazować, w jakim kierunku w ostatnich latach przed wojną szły usiłowania.

W patencie tym, według załączonego schematu, gaz doprowadzony jest do bębna, którego obwód pokryty jest materiałem filtrującym. Pył osiada na wewnętrznej ścianie materiału, po której przesuwają się obrotowe ssawy. Zassany pył rurociągiem kierowany jest do cyklonu, gdzie w dużej mierze opada, a resztki pyłu razem z transportującym je powietrzem odprowadzone są do głównego przewodu gazowego celem ponownego odpylania.

Jednobębnowe, próbne urządzenie według tego patentu zostało zbudowane przed wojną na jednym z zakładów śląskich i próby wykazały, że na skutek dokładnego czyszczenia materiału filtrującego, powierzchnia filtrująca mogła być zmniejszona do niespotykanych rozmiarów od $0,1$ do $0,07 m^2$ na $1 m^3$ gazu. Z drugiej strony okazało się, że zastosowany materiał filtrujący, włókienniczy, na skutek częstego czyszczenia ssącym działaniem ssaw, które go przycięgały, bardzo szybko się zużywał, tak, że wytrzymał zaledwie 48 godzin. Ostatnie miesiące przed wybuchem wojny nie sprzyjały dalszym próbom z materiałem sztywnym filtrującym, którego należało szukać poza granicą i wobec tego urządzenie zdemontowano.

Widzimy, że i w tym wypadku zastosowano metodę filtracyjną, a jedynie czyszczenie materiału filtrującego oraz odbieranie pyłu odbywało się na innej drodze, podobnie jak w wypadku pneumatycznego transportu.

Inż. Karol KLUKOWSKI

W sprawie wyboru miejsca budowy nowej huty żelaznej

Rzeczowy, poparty liczbami artykuł prof. Krótkiewskiego w VI r. 45 zesz. „Hutnika” zdecydowanie wskazuje, że miejscem budowy przyszłej wielkiej huty powinno być wybrzeże Bałtyku. Istnieje również koncepcja budowy w po-

bliżu kopalni węgla, np. nad brzegiem Kłodnickiego kanału w celu wykorzystania wodnej drogi do dowozu rud zagranicznych.

Sprawa tak doniosłej wagi w drodze rozwoju naszego hutnictwa winna być poddana szerszej

dyskusji, rozważone wszelkie za i przeciw każdej z wysuwanych koncepcji.

Znaczenie morza

Rolę morza dla huty ogranicza się li tylko sprawą uniknięcia transportu drogą lądową lub wodną dowożonego z zagranicy do portu jednego z zasadniczych elementów wsadowych — t. j. rudy albo węgla. Dla Polski tyczy się to dowożonych morską drogą rud żelaznych, ew. manganowych — ze Szwecji, Brazylii, Hiszpanii, Marokka, Grecji i innych krajów. Znowuż dla krajów posiadających własne rudy, importujących natomiast węgiel — jak Szwecja, Hiszpania, Włochy, Brazylia i inne udogodnienie to stosuje się do węgla.

Sprawa zatem sprowadza się do oddawna rozważanego w sferach hutniczych zagadnienia: budować hutę na rudzie czy na węglu? Budowa huty nad Bałtykiem oznaczałaby przyjęcie przez nas koncepcji budowy na rudzie, w innych krajach mogłoby to oznaczać budowę na węglu.

Przykłady innych krajów

Niemiecki przemysł hutniczy w przeważającej masie skupiony jest w węglowych terenach Westfalii, posiadając również dogodny dowóz rud zagranicznych drogą wodną. Mniejsza część zakładów umieściła się na rudnych terenach Lotaryngii. Budowa jednej z hut nadmorskich (Lubeka) powodowaną była względem rentowej sprzedaży gazu hutniczego dla potrzeb wielkiego miasta. Gęste skupienie hut luksemburskich wywołane było względami fiskalnymi.

W Rosji huty były budowane zarówno na rudzie jak i na węglu. Huty Krzywy Róg, Kiercz, Tuła i inne budowano na rudzie. Największe huty — Stalino (b. Józowka), Jenakjewo, Makiejewka, Iurjewka i in. — na węglu, jak również najnowsza huta w Kuźnieckim zagłębiu. Nadmorskie huty — Taganrog i Marjupol, pracujące na Kierczeńskich rudach fosforowych — orientowały się na dostawie tych rud morzem. Są również huty pobudowane nad Dnieprem, na drodze łączącej zagłębie węglowe z rudnym.

W Anglii największa nowoczesna huta w Corby pobudowana jest na pokładach rudy.

Miejsce budowy nad Bałtykiem

Huta nadmorska winna być zbudowaną tak, ażeby dowożona ruda mogła być przeładowywana bezpośrednio ze statku do zasobników wielkich pieców. Zatem huta musi posiadać port przyjmujący statki oceaniczne. Z portów

na otwartym Bałtyku nadawałyby się przypuszczalnie porty w Szczecinie ewent. w Kołobrzegu. Z różnych względów budowa huty w wymienionych punktach nie byłaby wskazana. Więcej by się nadawało wybrzeże zatoki Gdańskiej.

Ponieważ w zasięgu portów Gdańska i Gdyni trudno by było odnaleźć dostateczną przestrzeń na budowę wielkiej huty, pozostałoby do wyboru wybrzeże pomiędzy Gdynią i Puckiem. Pociągnęłoby to potrzebę budowy nowego portu i pogłębienia płytkiej zatoki do wjazdu wielkich statków, co znowuż zwiększyłoby znacznie koszt budowy nowej huty.

Sprawa wody

Huta żelazna potrzebuje znaczne ilości wody. Woda morska nie może mieć tutaj zastosowania. Należałoby zatem budować hutę nad rzeką lub w pobliżu jeziora, gdyż sprowadzanie wody z pewnej odległości lub budowa sztucznych zbiorników zwiększy koszt budowy. Naprzykład przy budowie jednej z hut w zagłębiu Donieckim (Jenakjewo) — co prawda w bezwodnym stepie — koszt budowy sztucznych stawów z cyrkulacją wody i osadnikami wyniósł powyżej miliona rubli w złocie.

Załoga

Jeżeli w samym centrum polskiego hutnictwa, na Śląsku, odczuwa się brak kwalifikowanych sił technicznych i roboczych — to cóż mówić o kraju, gdzie autochtonami są wilki morskie i rolnik.

Chcąc nie chcąc będziemy zmuszeni dzielić się na razie tym samym personelem, dopóki z biegiem lat nie wyszkoli się miejscowy hutniczy element. Ażeby zachęcić fachowych pracowników do porzucenia zasiedziałyh miejsc, wypadnie dać im dogodniejsze niż tutaj warunki życia i wyższe wynagrodzenie, co wpłynie na zwiększenie kosztów produkcji nowej huty.

Sprawa mieszkań

Przystępując do budowy nowego zakładu hutniczego należy mieć już przygotowane mieszkania dla pracowników budowlanych, monterów i innego personelu, zatrudnionego przy budowie. Należałoby zatem wybrać miejsce budowy albo w pobliżu większego osiedla, albo rozpocząć od budowy domów mieszkalnych. Należy mieć na uwadze, że koszt pobudowania nowoczesnych wygodnych mieszkań dla załogi huty, z produkcją 1 miliona ton stali wyniesie ok. 100,000,000 złotych przedwojennych.

Nasuwa się do rozważania szereg innych kwestii. Naprzykład — co dowozić do nadmorskiej huty — koks wielkopiecowy czy też węgiel koksujący. Wskazaniem by było dowozić węgiel, budując na miejscu koksownię. Powstaje pytanie — czy gaz koksuowy łącznie z wielkopiecowym będzie całkowicie zużyty w oddziałach huty, czy też będzie nadmiar, i co zrobić z tym nadmiarem, jeżeli huta będzie zbudowana na pustkowiu.

Budując znowuż koksownię na hucie w znacznej odległości od terenów węglowych, wypada posiadać na składach pewien, co najmniej miesięczny zapas węgla na wypadek ewentualnej przerwy w transporcie. Jak wiadomo węgiel koksujący przewożony na znaczną odległość i

zależały na składach traci w pewnej mierze na wartości, dając koks pośledniejszego gatunku.

Sprawa dowozu topników — wapienia i dolomitu winna być również zbadana — z jakiego terenu i jaką drogą będzie dowożony ten materiał do huty. Tyczy się to również materiałów ogniotrwałych. Nasuwa się jeszcze myśl — czy produkując surówkę wielkopiecową łącznie z rud importowanych wysokoprocentowych i małowosforowych nie byłoby wskazanym zastosować proces Bessemerowski do wyrobu stali.

Te kilka uwag skreśliłem bynajmniej nie w celu zwalczania koncepcji budowy huty nadmorskiej, lecz tylko jako przyczynek do dyskusji w tej ważnej sprawie.

Inż. Antoni BIAŁACZEWSKI

Fosforyty krajowe dla celów hutniczych

Ponieważ na obszarze Rzplitej nie ma wido- ków na znalezienie poważniejszych zasobów złóż rudy żelaznej o dużej zawartości fosforu, które służyłyby do wyrobu surówki thomasowskiej, musimy więc zwrócić naszą uwagę na krajowe złoża fosforytowe, mogące mieć znaczenie dla celów hutniczych. Zagadnienie to łączy się z artykułami inż. Krotkiewskiego (Hutnik, Zeszyt 1), R. Krajewskiego (Hutnik, Zeszyt 2) i St. Kawińskiego (Hutnik, Zeszyt 3), które omawiają produkcję surówki thomasowskiej w oparciu o tworzywa krajowe. Poza tym wiąże się to również z projektem budowy nowej Huty II koło Sandomierza, której położenie byłoby wygodne w stosunku do niżej opisanych złóż fosforytowych. Odległość bowiem od Annapola wynosi 25 km przy możliwości wykorzystania drogi wodnej Wisłą, lub Chałupek oddalonych 35 km, koło których przebiega nowo- budująca się linia kolejowa Sandomierz—Radom.

Złoża fosforytów, które występują na północny-wschód od Gór Świętokrzyskich, ciągną się wąską strefą na przestrzeni 100 km od Annapola n/Wisłą, aż do wsi Krogulca przy szosie Radom—Kielce. Praktyczne jednak znaczenie górnicze posiadają złoża w Annapolu, Chałupkach i Krzyżanowicach.

1. Kopalnia w Annapolu

Piaski Cenomanu formacji kredowej, w których zalega złożo fosforytowe, wychodzą tu na powierzchnię, tworząc niesymetryczną antyklinę, której skrzydło południowe jest silnie zaburzone, a skrzydło północne zapada łagodnie pod kątem 3° o kierunku północno-wschodnim. Fosforyty występują tu w postaci kongrecji rozsianych w piasku glaukonitowym lub skałe marglistej. Wielkość ich jest różna i waha się od 2—25 mm, a nawet do kilku centymetrów średnicy, podczas gdy średnia miąższość warstwy wynosi 30—50 cm.

Znane są również i lokalne zgrubienia warstwy, które dochodzą nawet do 1,1 m. Konkre-

cje fosforytowe zbudowane są w ten sposób, że fosforan wapnia cementuje ziarna kwarcu, albo impregnuje szkielety gąbek, ryb i gadów, skorupy mięczaków i ułamki drzewa.

Wydobywany urobek wzbogacano ręcznie na siłach o średnicy 1 cm, przy czym wydajność złoża wynosiła:

	Wydajność kg/m ²	Zawartość P ₂ O ₅		
		konkr. w %	w urobku %	w konkr. %
Annapol	400	48	11,9	18,00
Rachów	638	76	11,55	19,04
Nowa Wieś	480	47	11,37	18,49

Przy stosowaniu najprostszycch środków urabia- nia średnia wydajność na robotnika wahała się w granicach 8,8—11,6 ton/robotnika i dn.

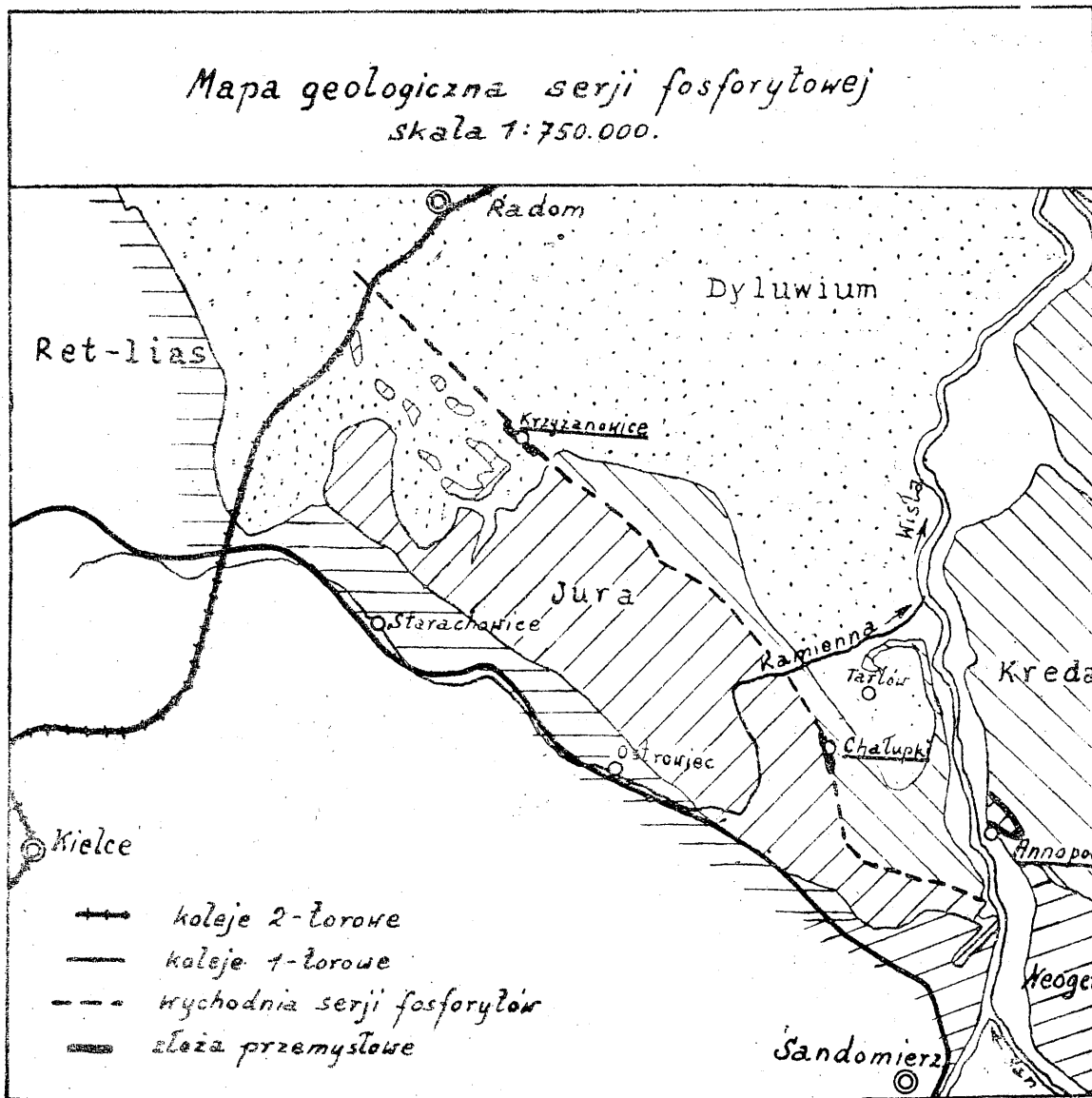
Odbudowa prowadzona była wyłącznie na stronie północnej i rozpoczęta na odkrywkę w roku 1924, a górniczo od roku 1928.

Wydobycie roczne wynosiło:

rok 1926	386 ton
„ 1930	11.747 „
„ 1937	15.000 „

Analiza fosforytów (niedostatecznie oczyszczona) przeznaczona do wysyłki.

P ₂ O ₅	16,4 %
SiO ₂	41,9 %
Fe ₂ O ₃	2,5 %
Al ₂ O ₃	0,4 %
MgO	0,4 %
CaO	27,7 %
CO ₂	4,5 %
F i Cl	1,3 %
H ₂ O związane	0,5 %
Subst. organ.	2,9 %
Ca ₃ /PO ₄ ^{1/2}	35,11 %
CaCO ₃	10,23 %
CaSO ₄	0,68 %
Ca/F,Cl ^{1/2}	2,48 %



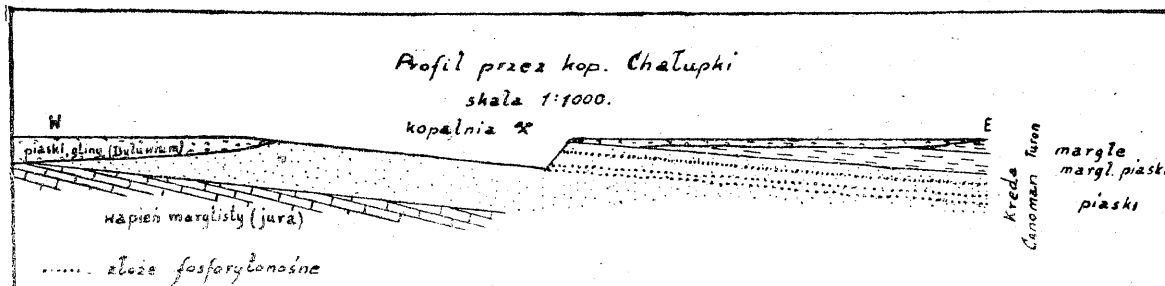
Na podstawie robót poszukiwawczych, przeprowadzonych w roku 1940, obliczono zasoby rzeczywiste do poziomu wody gruntowej, który tu zalega na głębokości 40—60 m, oraz dla ziarn o średnicy powyżej 1 cm, które wynoszą:

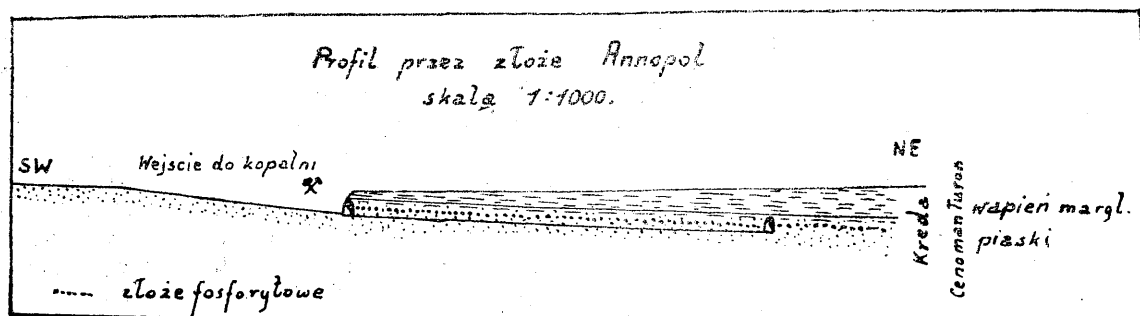
	konkrecji fosf. ton	substancji P ₂ O ₅ ton
Skrzydło północne	2.100.000	360.000
Skrzydło południowe	400.000	40.000

2. Kopalnia Chalupki

Wychodnia serii piasków fosforytonośnych występuje tu prawie na powierzchni i jest

przykryta 1,5 m nakładem dyluwialnym. Właściwa seria, zawierająca złoża fosforytowe, składa się z trzech części, przy czym część górną stanowią szare margle z glaukonitem i rzadko rozsiانymi konkrecjami fosforytowymi o miąższości 4 m. Część środkową stanowi warstwa fosforytonośna, zementowana piaskiem marglistym o miąższości 0,25 m. Część dolną stanowią zielone piaski glaukonitowe, wśród których występują dwie warstwy konkrecji fosforytowych o miąższości 1,0 m, oraz 0,30 m, przedzielone piaskiem glaukonitowym z rzadko rozsiانymi konkrecjami fosforytowymi. Konkrecje warstwy najniższej przy kruszeniu wydają woń bitumiczną.





Idąc po biegu warstw, grubość serii fosforytów i ich ułożenie w okolicy Chałupek mało się zmienia, natomiast po upadzie, który wynosi 5° o kierunku północno-wschodnim, następuje wyklinowanie się warstw, co zostało stwierdzone wierceniem.

Pod względem morfologicznym fosforyty te podobne są do fosforytów ze złoża Annapolskiego, od których różnią się znacznie mniejszymi wymiarami. Wielkość ich wynosi 2—15 mm, są mniej piaszczyste, a więc zawartość P_2O_5 jest wyższą. Pomiedzy konkrecjami znaleziono również liczne szczątki organizmów oraz skupienia markazytów, częściowo zamienione w limonit. Odbudowa złóż była prowadzona wyłącznie na odkrywkę i rozpoczęto ją w roku 1936, przy zastosowaniu najprostszych metod urabiania.

Urobek wzbogacano na sitach o średnicy 1 cm, a wydajność złoża wynosiła:

	Wydajność kg/m ²	Zawartość konkr. w %	Zawartość w urobku %	Zawartość P_2O_5 w konkr. %
Warstwa górną	137	26	8,5	16,75
Warstwa środkowa	290	20	4,65	13,24
Warstwa dolną	220	41	10,44	19,90

Na podstawie poszukiwań z roku 1940 obliczono zasoby rzeczywiste do poziomu wody gruntowej, która tu zalega na głębokości 10—12 m.

Zasoby konkrecji fosforytowych dla ziarn o średnicy 1 cm wynoszą:

	Konkrecji fosforyt. ton	Substancji P_2O_5 ton
Kopalnia Chałupki	57.620	9.220

Wydobycie roczne wynosiło:

rok 1936	—	3.000 ton	
„ 1939	—	5.021 „	łącznie z Annapolem
„ 1940	—	3.737 „	„ „

Tabela rozbiórów chemicznych wydzielonych konkrecji fosforytowych ze złoża w Chałupkach:

Rozp. w 25% HNO_3	Warstwa dolna % wag	Warstwa środkowa % wag	Warstwa górną % wag
P_2O_5	20,7	21,63	18,39
CO_2	4,38	4,15	5,76
SO_3	0,94	0,90	0,81
F	1,51	1,56	1,39
Cl	—	—	—
SiO_2	0,04	0,03	0,04
Al_2O_3	1,49	0,78	3,12
Fe_2O_3	3,27	2,43	3,60
CaO	31,06	32,88	30,89
MgO	0,83	0,72	0,75
BaO	śląd	śląd	—
$K_2O + Na_2O$	0,37	0,43	0,61
+ H_2O	2,28	1,82	3,06
— H_2O	0,76	0,82	0,88
Organiczne	0,26	—	—
	67,26	68,15	69,30
— Fe_2	0,63	0,65	0,58
	66,63	67,50	68,72
Nierozp. w 25% HNO_3			
SiO_2	31,10	30,66	29,12
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	2,32	1,97	2,12
P_2O_5	0,11	0,08	0,13
MgO	0,07	0,07	0,05
	100,23	100,28	100,19

3. Krzyżanowice

Dla porównania należy jeszcze podać złożo w Krzyżanowicach, które budową swoją jest zupełnie podobne do złoża kopalni Chałupki. Konkrecje fosforytowe występują tutaj w trzech warstwach: 0,45 m, 0,30 m, 0,50 m. Złożo to nie było dotąd eksploatowane ze względu na niską zawartość P_2O_5 , oraz trudności komunikacyjne.

Wydajność otrzymana z robót poszukiwawczych:

	Wydajność kg/m ²	Zawartość konkr. w %	Zawartość w urobku %	Zawartość w konkr. %
Warstwa górną	600	22	2,84	8,77
Warstwa środkowa	101	31	4,37	11,94
Warstwa dolną	230	27	8,03	13,72

Zasoby konkrecji fosforytowych dla ziarn powyżej 1 cm średnicy wynoszą:

	Konkrecji fosf. ton	Substancji P_2O_5 ton
Krzyżanowice	300.000	25.000

Jak więc wynika z podanego zestawienia, fosforyty nasze należą do niskoprocentowych, praktycznie jednak bierzemy pod uwagę złoża w Anopolu i Chałupkach. Całkowite zasoby wynoszą:

	Konkr. fosf. ton	Substancji P_2O_5 ton
Annapol		
skrzydło północne	2.100.000	360.000
skrzydło południowe	500.000	40.000
Chałupki	57.620	9.220
Razem	2.657.620	409.220

Rozważając możliwości zastosowania fosforytów krajowych dla wyrobu surówki thomasowskiej, musimy pamiętać, że głównym odbiorcą fosforytów jest rolnictwo.

Przy założeniu, że produkcja surówki o zawartości 2% P wynosi 550.000/rok, musimy mieć do pokrycia zapotrzebowania 11.000 t fosforu, co daje 25.200 ton P_2O_5 rocznie i stanowi około 20% wydobycia fosforytów krajowych. Ze względu na to, że do procesu można kierować rudy ubogie w fosfor (0,5 — 1,5%) zapotrzebowanie więc praktyczne będzie wynosiło 10—15% wydobycia fosforytów.

Ilość ta może być dostarczana bez szkody dla rolnictwa i jest pewnym źródłem wyrównawczym dla normalnego przebiegu procesu thomasowskiego. Poza wymienionym obszarem znane są jeszcze występowania fosforytów w miejscowościach: Kazimierz n/Wisłą, Miechów, Pińczów, Stopnica, Rawa Mazowiecka oraz na lewym brzegu Wisły od Grudziądza do Gdańka. Wymienione jednak złoża praktycznego znaczenia nie posiadają.

Inż. Stanisław PRZEGALIŃSKI

Próba przełomu niebieskiego

Próba przełomu niebieskiego ma na celu wykrycie niejednorodności materiałów stalowych, wykorzystując zjawisko różnej podatności do utleniania się żelaza, metalicznych składników stopowych oraz ciał niemetalicznych, będących albo nieuniknioną pozostałością z procesów metalurgicznych, albo przypadkową domieszką w czasie odlewu. Jak wiadomo, stal węglowa podgrzana do temperatur 200 — 350° wykazuje na oczyszczonej powierzchni barwy nalotowe, przyczyną których jest cienka warstwa tlenków, dających całą gamę barw, zależną zresztą od czasu i warunków nagrzewania:

Temperatura	Barwa nalotu
200°	blado-żółta
220°	słomiano-żółta
240°	brunatna
260°	czerwona
280°	fioletowa
290°	ciemno-niebieska
300°	modra
320°	jasno-niebieska
350°	niebiesko-szara

Obecność pierwiastków stopowych w większym stężeniu, na przykład w wysokostopowych stalach ognioodpornych, zmienia zupełnie ten obraz — barwy nalotowe wstępują przy zupełnie innych temperaturach. Kawalek ferrochromu, ogrzany do temp. 300° zostaje

tak samo srebrzysty, jak w temperaturze pokojowej. Jeśli więc w próbie nadarzy się likwacja pierwiastków stopowych, lub resztki źle rozpuszczonych ferrostopów, to miejsca te będą wykazywały zupełnie inne barwy nalotowe, niż otaczająca je stal, albo wogóle nie zostaną zabarwione. Zależy to od lokalnego stężenia likwującego pierwiastka. W znacznie większym stopniu dotyczy to wtrąceń niemetalicznych, które oczywiście nie utleniając się wcale, zachowują swoją barwę, właściwą im w normalnej temperaturze i występują szczególnie kontrastowo na tle barwnych nalotów na stali.

Przy próbie przełomu niebieskiego nakarbowaną próbkę ogrzewamy do 400 — 600 stopni i studzimy ją, próbując powierzchnię pilnikiem: z chwilą gdy na rysach od pilnika powstaje nalot intensywnie niebieski, próbkę łamiemy pod prasą. Powierzchnia przełomu nabiera momentalnie barwy niebieskiej, na tle której odbijają się nadzwyczaj kontrastowo jasne wtrącenia niemetaliczne oraz uwidoczniają się nieco inaczej zabarwione likwacje. Na przełomie wykonanym w temperaturze pokojowej zaobserwowanie wtrąceń niemetalicznych jest bardzo trudne (łatwiej spostrzec je na przełomie zahartowanym). Próba ta jest nadzwyczaj łatwa do przeprowadzenia, nie wymaga żadnych specjalnych urządzeń, ani wykwalifikowanego personelu. Przed wojną nie

była ona u nas stosowana; przyszła ona do naszego hutnictwa za czasów okupacji. Daje ona kontroli fabrykacji bardzo dogodny środek dla badania stopnia zanieczyszczenia zarówno półwytworów, jak i gotowych materiałów i to dla wszystkich stali, zarówno miękkich jak i twardych, węglistych i stopowych. Jest ona znacznie tańsza i łatwiejsza do wykonania niż próby toczenia schodkowego, trawienia głębokiego lub obserwacja mikroskopowa. Wykonywane próby porównawcze dają dużą zgodność wyników uzyskanych powyższymi metodami z wynikami próby przełomu niebieskiego. Należy tu wyjaśnić, że rzekome rozbieżności między obrazami, uzyskanymi na szlifie i na przełomie niebieskim, są tylko pozorne. Na płaszczyźnie szlifowania napotykamy bowiem tylko na część wtrąceń, które widzimy na chropowatej i bardzo rozwiniętej powierzchni przełomu, przechodzącej zygzakowato przez miejsca słabości materiału. To też próba przełomu niebieskiego powiększa stopień zanieczyszczenia, gdyż odsłania wtrącenia leżące nie na płaszczyźnie, lecz w warstwie materiału, której grubość może sięgać do 1 mm lub więcej. Jeśli po złamaniu tarczy na niebiesko na jednej z połówek wykonamy szlif, to na pewno na przełomie niebieskim stwierdzimy wielokrotnie więcej wtrąceń niemetalicznych niż na szlifie; jednak sposób ich rozłożenia, przeciętna wielkość, lokalne skupienie itp. będą się ze sobą wyraźnie zgadzać.

Poza wtrąceniami niemetalicznymi i likwacjami na przełomie można oczywiście zaobserwować często różne inne wady materiałowe, jak np. resztki jamy usadowej, rzadziny, pęcherze itd.; w tych jednak wypadkach niebieski kolor przełomu jest raczej niekorzystny, gdyż zmniejsza kontrastowość obrazu. Szukając wad tego typu lepiej łamać próbki w zwykłej temperaturze.

Przy próbie przełomu niebieskiego zasadniczą rolę gra położenie powierzchni przełomu w stosunku do kierunku przeróbki plastycznej. O ile przełom wzdłużny daje nadzwyczaj wyraźny i plastyczny obraz ułożenia wtrąceń niemetalicznych oraz silnych likwacji, to przełom poprzeczny jest bez porównania mniej ciekawy, gdyż zjawiska te uwidaczniają się na nim w postaci punktów i naderwań, znacznie trudniejszych do zidentyfikowania i interpretacji. Dopiero przy materiale wyraźnie wadliwym, gdy naderwania występują w silnej formie, uzyskujemy na przełomie poprzecznym

obraz dostatecznie wyraźny dla oceny materiału; jednakże nalot niebieski jest tu raczej niekorzystny, a za łamaniem przy tej temperaturze przemawiałyby tylko większa kruchość materiału, a więc łatwość złamania próby.

Pewne trudności przy próbie złomu niebieskiego nasuwa subiektywizm oceny stopnia zanieczyszczenia jak również trudność wyrażenia liczbowo wyniku obserwacji; koniecznym jest więc opracowanie szeregów wzorcowych, z którymi możnaby porównywać badaną próbkę. Należy przy tym uwzględnić wiele istotnych czynników, a mianowicie ilość wtrąceń, ich wielkość przeciętną, rozpiętość wielkości, równomierność rozłożenia, skupienia i gniazda lokalne, stopień kontrastowości. Jeden szereg wzorcowy więc nie wystarczy, aby określić te wszystkie charakterystyczne zjawiska, obserwowane na przełomie niebieskim.

W przyszłości, po zastosowaniu precyzyjnych metod analitycznych i spektrograficznych, będzie można niewątpliwie stwierdzić na przełomie niebieskim wiele ciekawych rzeczy, dotyczących się natury i składu chemicznego wtrąceń niemetalicznych i likwacji. Obecnie próba ta daje nam możliwość bardzo łatwej oceny stopnia zanieczyszczenia materiału, przy czym konieczne jest opracowanie szeregów wzorcowych dla wyeliminowania subiektywizmu oceny i stworzenia możliwości ścisłego określenia uzyskanego obrazu. Zagadnienie to jest przedmiotem pracy Komisji normalizacji prób i badań i znajdzie swój wyraz w szczegółowo opracowanej normie.

Inż. Zygmunt WUSATOWSKI

Walcowanie płynnego metalu i odlewanie ciągłe

(dokończenie)

W przeciwieństwie do procesu walcowania płynnego metalu, gdzie próbki metalu wykazują typową strukturę walcowniczą, przy odlewaniu ciągłym materiał wykazuje czystą strukturę odlewniczą, a więc strukturę wlewka.

Próby i pomysły odlewania ciągłego są również bardzo stare i podzielić je można na dwa zasadnicze typy:

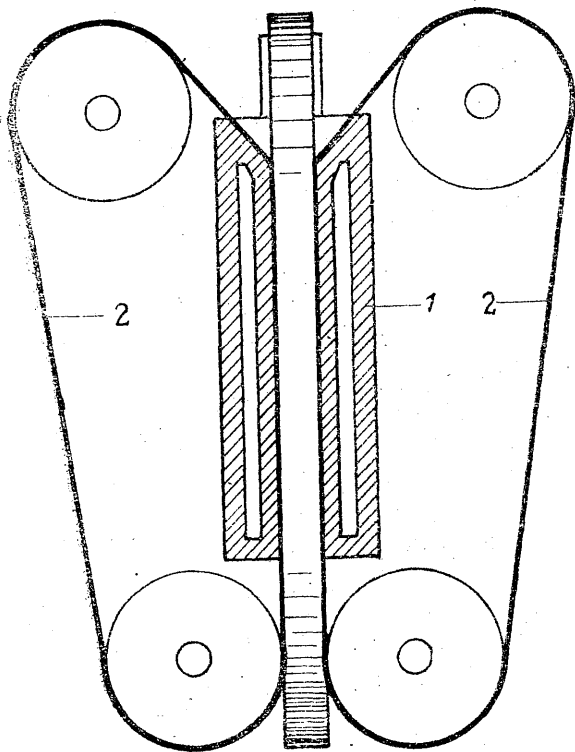
- a) ściany wlewnicy są ruchome,
- b) ściany wlewnicy są nieruchome.

Do pierwszego typu należy pomysł F. W. Woda (28) z roku 1897, rys. 13. Po wewnętrznej ścianie wlewnicy chłodzonej wodą (1). przesu-

wają się cztery gładkie taśmy bez końca (2), które tworzą w ten sposób zamknięty kształt. Taśmy są smarowane grafitem lub sadzą, ażeby uniknąć przylepiania się materiału. Przed uruchomieniem daje się na dno stopkę tak długo, aż odpowiednia ilość metalu (28) zakrzepnie.

A. J. Liepmann (29) używa przy okrągłej wlewnicy taśmy stalowej, która przed wejściem do wlewnicy zostaje zwinięta w cylindryczną rynnę.

Wreszcie A. Kreidler (30) poddał myśl, ażeby taśmy zespawać z lanym metalem i przez to otrzymać gładkie powierzchnie.



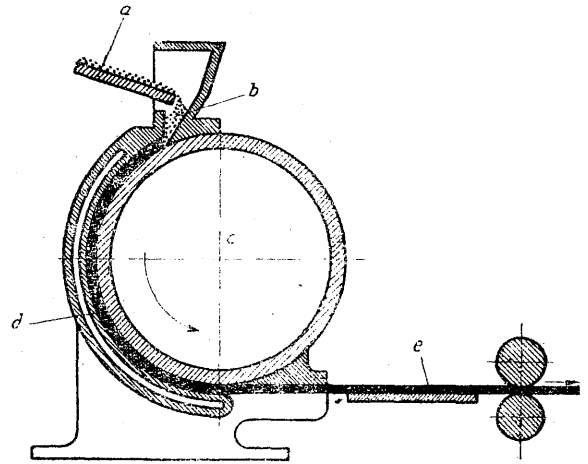
Rys 13

American Rolling Mill Co. (31) wykonało według tego pomysłu urządzenie do platerowania z zupełnie dobrymi wynikami.

Oprócz tych urządzeń powstały pomysły maszyn do odlewania ciągłego w których dwa rzędy form odlewniczych połączone są łańcuchami bez końca. Łańcuchy napędzane są rolkami zębatymi. Pierwszy pomysł pochodzi od A. Matthesa i H. W. Lasha (32) z roku 1885. Następne urządzenia są pomysłu M. Douteur i J. Chantaine (33) oraz J. E. Perry i G. Ramsey (34).

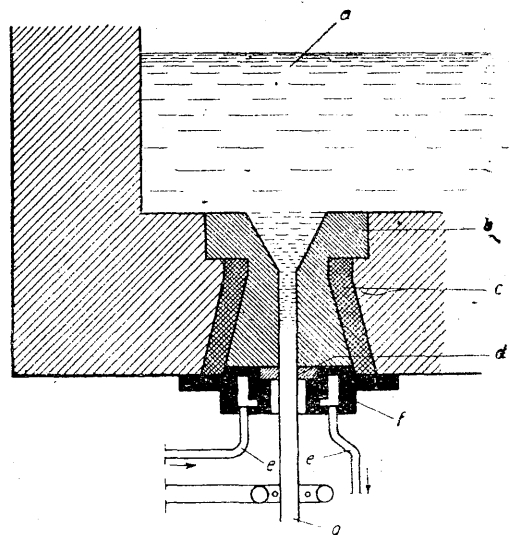
Inne pomysły jak J. Lasse (35), E. Hammer-schmied (36), T. J. Kohlhaas (37) opierają się na stosowaniu obracającego się cylindra i taśmy opasującej cylinder. W roku 1937 C. J. Wasson

opatentował (38) urządzenie oparte na tej idei, rys. 14.



Rys 14

Podobne do tych urządzeń jest również urządzenie zastosowane przez Maschinenfabrik Augsburg Nürnberg (39) rys. 15. Składa się ono



Rys 16

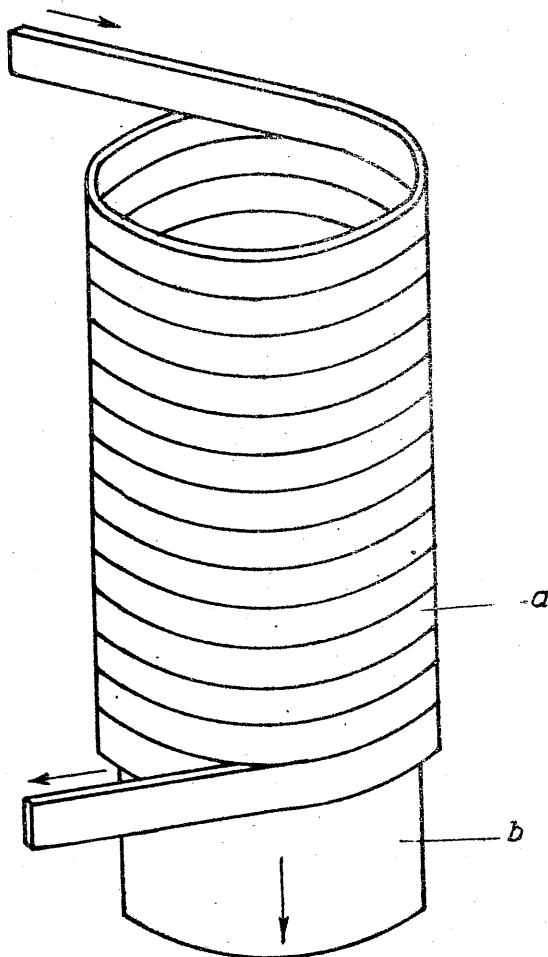
z pionowego cylindra, na który nawija się śrubowo pusta taśma. Taśma nawija się z góry a odwija się z dołu przyczem cylinder się obraca. Taśma wędruje z góry na dół, razem z nią schodzi nalany metal. Taśma jest bez końca i powraca znów przez pętlę z dołu do góry.

Firma Aluminium-Industrie A. G. Neuhausen (40) stosuje dość skomplikowane urządzenie w którym dwie dwudzielne, otwierane na zmianę wlewnice ustawiane są jedna nad drugą. Wlewnice składają się z dwu połówek cylindrycznych i otwierają się i zamykają poruszane w poziomie wodą pod ciśnieniem. Opuszczanie na dół jest sterowane elektrycznie, nato-

miast, gdy wlewnica osiągnie swój najniższy poziom, powraca do góry poruszana tłokiem, wodą pod ciśnieniem.

Również Firma Pontzen Düsseldorf buduje urządzenia bardzo zbliżone w idei do A. G. Neuhausen.

Pomysły urządzeń o wlewnicach ze ścianami nieruchomymi są również bardzo stare. W roku 1884 opatentowali (41) C. M. Pielstricker i Fr. C. G. Müller urządzenie do odlewania pryzm z żelaza i stali w ten sposób, że metal

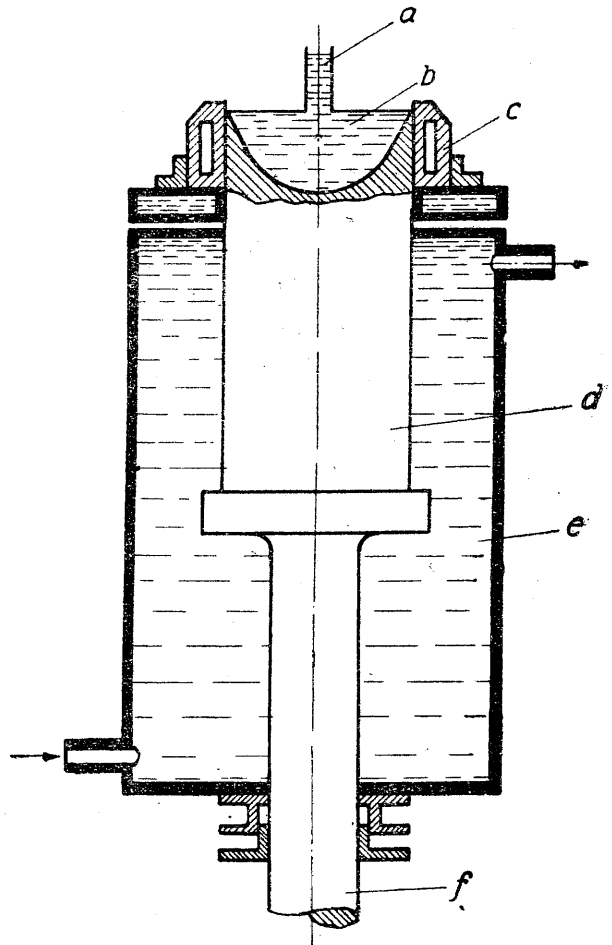


Rys 15

ma być wlany z jednego końca do otwartej wlewnicy a z drugiej zakrzepły pręt odprowadzony do walcowni. W roku 1889 opatentował (42) R. M. Dawelen urządzenie, składające się z poziomej wlewnicy chłodzonej wodą do której wlewa się z kadzi płynny metal. Pręt zakrzepły przechodzi przez wyrównywacz temperatur. Jest to skrzynia również z chłodzeniem wodnym. Następnie pręt przechodzi przez rolki pociągające i nożyce dzielące. O wynikach prób praktycznych niema żadnych wiadomości.

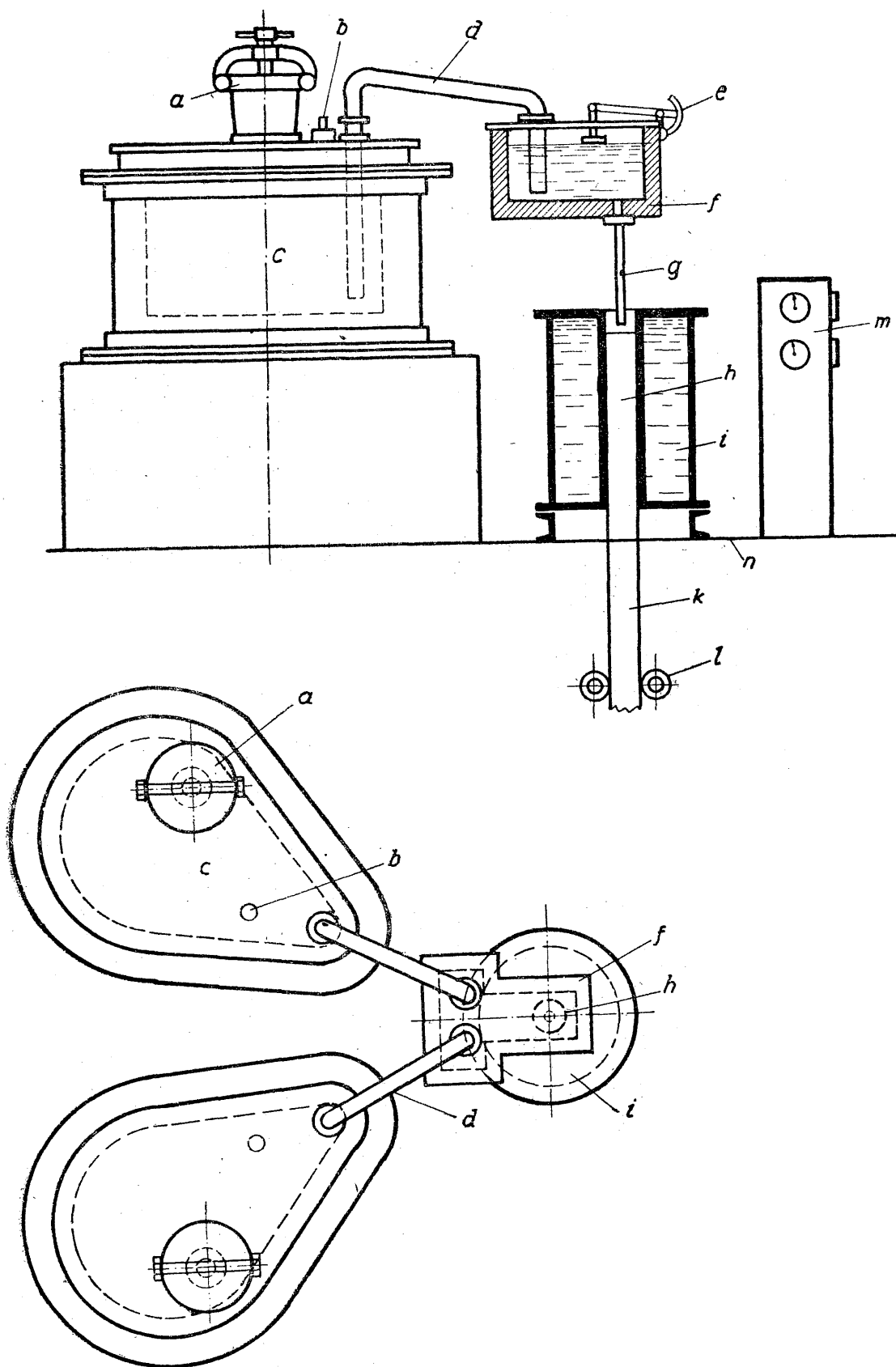
Bardzo ciekawe urządzenie opatentował (43) B. E. Eldret. Pozwala on odlewać pręt bezpośrednio z pieca, rys. 16. W dnie pieca umieszczone są formy odlewnicze, chłodzone wodą, przez które wypływa płynny metal. Formy są otwarte lejowato do góry, aby umożliwić łatwiejsze wydzielanie się gazu jak również i łatwiejszą wymianę ciepła. Przy krzepnięciu kryształy rosną do góry, tak, że zanieczyszczenia usuwają się z powierzchni. Do przeprowadzenia procesu należy utrzymać dokładnie przepisane temperatury. W ten sposób otrzymał Eldret bardzo czyste pręty miedziane. Jego urządzenie stosuje przemysł miedziany Stanów Zjednoczonych.

W roku 1935 B. Zunckel opatentował (44) urządzenie, rys. 17, którego główna część



Rys. 17.

składa się z niskiej wlewnicy w kształcie pierścienia, chłodzonego wodą. Zakrzepły pręt spoczywa na tłoku, który z wolna zanurza się do zbiornika chłodzącego, wypełnionego wodą. Długość pręta odlanego odpowiada skokowi tłoka.



Rys. 18.

Po całkowitym zakrzepnięciu tłok wyciska pręt do góry. Firma Vereinigte Leichtmetallwerke Hannover—Linden używa tych urządzeń z pewnymi zmianami.

Najbardziej rozpowszechnione w przemyśle są urządzenia pomysłu S. Junghausa (45), rys. 18. Płynny metal znajduje się tu w dwu zbiornikach ogrzewanych indukcyjnie. Z nich zo-

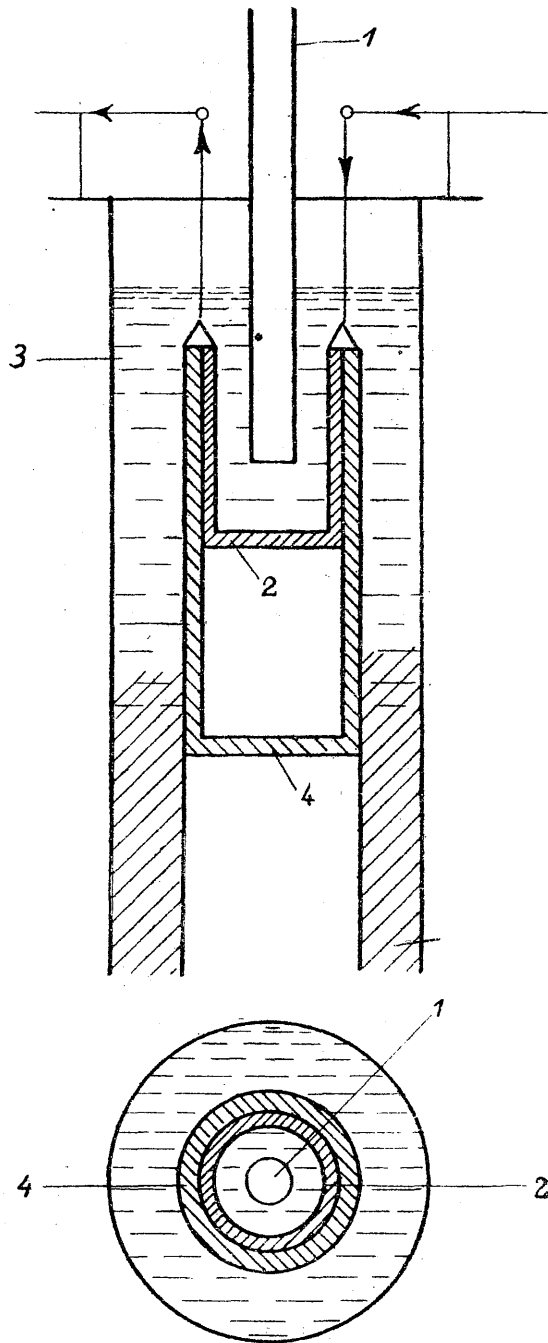
staje wyciśnięty sprężonym azotem do zbiornika odlewniczego. Ze zbiornika tego przez otwór spustowy wlewa się metal do pionowej wlewnicy chłodzonej wodą. Ścianki wlewnicy są tak cienkie jak tylko pozwalają na to warunki. Ścianki te utrzymuje się w stałej temperaturze. Wlewnica wraz z otaczającą ją chłodnicą wodną nie znajduje się w spoczynku lecz posuwa się wraz z odlewany m prętem na dół na długości 45 mm i osiągnąwszy maksymalne wychylenie, powraca bardzo szybko spowrotem do położenia pierwotnego. Szybkość dopływu płynnego metalu jest dostosowana do szybkości pręta, tak, że odległość między otworem spustowym a powierzchnią metalu jest jednakowa i możliwie mała. Warunki chłodzenia są tak uregulowane, że krzepnięcie kończy się w pewnym stałym oddaleniu od powierzchni płynnego metalu.

Wszystkie urządzenia doprowadzające płynny metal są tak pomyślane, aby zapewnić jak najrówniejszy dopływ metalu o stałej temperaturze. Przepływ metalu ze zbiorników odbywa się pod ciśnieniem gazu, przewody i otwór spustowy są ogrzewane elektrycznie. Posuwanie pręta naprzód odbywa się za pomocą wlek napędowych. Pręt na żadaną długość obcina piła, zawieszona na linach i poruszająca się wraz z nim.

Jedno z urządzeń Junghausa dostarczyło kęsów mosiężnych o 190 mm średnicy w ilości 3,500 kg dziennie. Inne urządzenie przy posuwie 150 mm/min. dostarcza 15 ton duralu na 24 godzin. W dalszych swych pomysłach Junghaus opatentował (46) wytwarzanie rur i pustych prętów odlewanych ciągle. Odbywa się ono na urządzeniu pokazanym na rys. 19. Płynny metal, doprowadzony zostaje otworem (1), na którego spodzie znajduje się naczynie (2), ażeby rozdzielić metal równomiernie po przekroju. To naczynie znajduje się stale w słupie płynnego metalu (3). Poniżej naczynia znajduje się korek (4), który stale jest chłodzony wodą, olejem lub powietrzem. Naczynie i korek może być również połączone z wlewnicą i poruszać się wraz z nią. Metal krzepnie na ścianach wlewnicy jak i korka tak, że wewnątrz tworzy się otwór. W międzyczasie wlewnica wykonuje ruchy na dół i do góry. Nad korkiem utrzymuje się stale mały słup płynnego metalu, tak, że korek nie wydostaje się nigdy ponad powierzchnię.

Również w Ameryce znalazła zastosowanie podobna metoda E. R. Williamsa (47), (48), (49). Pozwala ona odlewać w sposób ciągły metale

oraz stal. Z 500 kg. pieca łukowego metal zostaje przelany do zbiornika pośredniego. Stąd odlewa się go do wlewnicy pionowej chłodzonej wodą. Poniżej wlewnicy znajdują się dwie pary rolek pociagowych i gładzących, tak, że metal otrzymuje bardzo ładną powierzchnię.



Rys. 19.

Według ostatnich publikacji metodą tą miały być odlane kęsy stalowe o przekroju 100×100 mm z szybkością 3 m/min.

Obie metody, to jest walcowanie płynnego metalu i odlewanie ciągle znajdują się dopiero w swej fazie rozwoju i prawdopodobnie dzięki

coraz to nowym pomysłem i ideom uda się im w zwycięskim rozwoju opanować wytwarzanie wszystkich metali włącznie ze stałą. Będzie to rewolucyjnym przewrotem w produkcji a przyczyni się do dalszego obniżenia kosztów wytwarzania stali.

OPISY RYSUNKÓW DO ART.

INŻ. Z. WUSATOWSKIEGO

Rys. 1. Urządzenia do walcowania płynnego metalu

- A. Zbiornik płynnego metalu.
- B. Struga
- C. Rozdzielacz
- D. Walce
- E. Walce walujące na gotowo

Rys. 2. Urządzenie Bessemera do walcowania płynnego metalu z roku 1891

- a) Kadź odlewnicza
- b. Wóz na kadź odlewniczą
- c. Lej odlewniczy
- d. Walce z chłodzeniem wodą
- e. Prowadnica
- f. Nożyca
- g. Walce walujące
- h. Pręt
- i. Walce walujące

Rys. 3. Urządzenie Nortona i Hodgsona do walcowania szyn

Rys. 4. Widok płyty bocznej z klinowym wyskokiem w urządzeniu Harrisa

Rys. 5. Układ walców w urządzeniu Lowa.

Rys. 6. Walcowanie między taśmami blaszanymi w urządzeniu Thibaudier

1. Walec
2. Walec
3. Taśma
4. Występy zamykające taśmę
5. Walcowany metal

Rys. 7. Urządzenie pomysłu Hudsona

1. Walec
2. Woda chłodząca
3. Powierzchnia walca
4. Lej rozdzielający
5. Warstwa zewnętrzna krzepnących kryształów
6. Ciekły metal
7. Warstwa wewnętrzna taśmy
8. Warstwy zewnętrzne taśmy

Rys. 8. Układ walców i taśmy odbierającej przy walcowaniu taśmy żeliwnej sposobem Ulitowskiego

Rys. 9. Urządzenie Gerbrachta

- a. Walce chłodzone wodą
- b. Struga ciepłego metalu

Rys. 10. Zbiorniki boczne w urządzeniu Hazeleta

- a. Zbiornik rozdzielający
- b. Palniki gazowe
- c. Boczne zbiorniki wyłożone mat. ognioodpornym
- d. Dysze
- e. Palniki gazowe
- f. Walce

Rys. 11. Lej między walcami w pierwszym urządzeniu Hazeleta

- a) Struga płynącego metalu
- b. Ciekły metal
- c. Metal krzepnący
- d. Powierzchnie chłodzące
- e. Pręt walcowany

Rys. 12. Nowe urządzenie Hazeletta

- a. Piec
- b. Wlew metalu
- c. Rolki oporowe
- d. Górny walec
- e. Pierścień stalowy
- f. Rolki napędowe
- g. Rolki oporowe
- h. Poziom roboczy
- i. Chłodzenie wodne
- k. Ogrzewanie elektryczne
- l. Pazur

Rys. 13. Urządzenie do odlewania ciepłego Wooda

Rys. 14. Urządzenie do odlewania ciągłego Wassona.

- a) Struga ciekłego metalu
- b) Lej odlewniczy
- c) Obracający się cylinder
- d) Stała ściana
- e) Pręt

Rys. 15. Urządzenie firmy „Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg”.

- a) Forma odlewnicza
- b) Pręt

Rys. 16. Urządzenie do odlewania ciągłego
pomysłu Eldreda.

- a) Ciepły metal
- b) Grafitowa forma odlewnicza
- c) Materiał izolujący
- d) Matryca
- e) Woda chłodząca
- f) Komora
- g) Pręt

Rys. 17. Urządzenie do odlewania ciągłego
pomysłu Zunkla. Bezpośrednie chłodzenie pręta
wodą.

- a) Struga ciekłego metalu
- b) Ciekły metal
- c) Wlewnica
- d) Pręt skrępeły
- e) Zbiornik z wodą chłodzącą
- f) Tłok

Rys. 18. Urządzenie do odlewania ciągłego
S. Junghausa.

- a) Lej do napełniania
- b) Odprowadzenie z azotem
- c) Zbiornik płynącego metalu ogrzewany indukcyjnie
- d) Rura łącząca ogrzewanie elektryczne
- e) Wskaźnik metalu
- f) Zbiornik odlewniczy z płynnym metalem
- g) Dysza odlewnicza ogrzewana elektrycznie
- h) Wlewnica
- i) Zbiornik wody
- k) Pręt
- l) Rolki prowadzące
- m) Aparaty pomiarowe
- n) Poziom roboczy

Rys. 19. Urządzenie do odlewania ciepłego
rur Junghausa

1. Doprowadzenie ciepłego metalu
2. Naczynia rozdzielające metal
3. Płynny metal
4. Komora chłodząca

Spis literatury.

1. Angl. patent 11317/1845.
2. Angl. patent 221/1857.
3. Bessemer H. Journal of Arts. Febrmary 1858.
4. I. Iron and Steel Institute 1891. II. S. 23/41 oraz St. u Eisen 1891. str. 921/26.
5. Amerykański patent Nr. 175387.
6. " " " 379096.
7. " " " 382319 i 382321.
8. " " " 406944 i 406946.
9. Angielski patent Nr. 262291.

10. Amerykański patent Nr. 1756196.
11. Angielski patent Nr. 336727.
12. Amerykański patent Nr. 2108752.
13. H. Bleckmann St. u. Eisen 1934. Str. 1177/80.
14. Franc. patent 821020.
15. Amerykański patent 2128941.
16. A. Ulitowski: Stal 7 (1937) Str. 99/111. St. u Eisen 1938, Str. 524.
17. Niemiecki patent 730743.
18. Iron Age 1935 Nr. 12 Str. 10/17 St. u. Eisen 1935 Str. 863/4.
19. Iron Age 1936 Nr. 16 Str. 26/33 i 46 St. u. Eisen 1937 Str. 119/20.
20. Hutnik.
21. Steel 1940 Str. 48, 50, 56, St. u. Eisen 1940 Str. 486.
22. Mech. Enging. 61 (1939) Str. 823/24 i 1940 Str. 139.
23. Iron Age 1940 Nr. 14 Str. 31/39 i Nr. 15 Str. 44/47.
24. St. u. Eisen 1941 Str. 415/16.
25. V d J. Zeitschrift 1942. Nr. 29/30 Str. 456/7.
26. Amerykański patent 2058447 z 1932 r. i 2058448 z 1933 r.
27. Amerykański patent 2127515.
28. Amerykański patent 594583.
29. Amerykański patent 2055980.
30. Angielski patent 512953.
31. Amerykański patent 2128943 z 1936 r.
32. Amerykański patent 342920.
33. Niemiecki patent 483907.
34. Amerykański patent 1841297.
35. Niemiecki patent 446278.
36. Niemiecki patent 460873.
37. Angielski patent 465122.
38. Amerykański patent 2139215.
39. Niemiecki patent 654005.
40. Szwajcarski patent 202008 z 1930 r.
41. Niemiecki patent 29548.
42. Niemiecki patent 51217.
43. Amerykański patent 1868099, 2048733 i 2048734.
44. Niemiecki patent 678534.
45. V. D. I. Zeitschrift 1942 Nr. 29/30 Str. 458/9.
46. Szwajcarski patent 197644 z 1937 r i angielski patent 503050 z 1938 r.
47. E. R. Mort Metal Ind. London, 1939. Str. 41/46.
48. T. W. Lippert Iron Age 1940 Nr. 14 Str. 31/39, Nr. 15. Str. 44/47.
49. Steel 1940 Nr. 15. Str. 48/49, 56, 58 i 81. Stahl u. Eisen 1940. Str. 868

**Komisja Paliw Płynnych i smarów Polskiego
Komitetu Normalizacyjnego.**

Komisja Paliw Płynnych i Smarów, kontynuując prace przedwojennej Komisji Przetworów Naftowych, przystąpiła do nowelizacji „Norm Właściwości Przetworów Naftowych oraz ich Metod Badania” wydanych w 1937 r. przez PKN w Warszawie.

Komisja, której sekretariat mieści się w Krakowie przy ul. Łobzowskiej 49 prosi wszystkich konsumentów paliw płynnych, smarów, bitumów i t. d. a w pierwszym rzędzie zainteresowane Ministerstwa, Zjednoczenia Przemysłowe i przedsiębiorstwa prywatne o współpracę przez nadsyłanie pod podanym adresem swoich życzeń i uwag.

Nowe Wydawnictwa

Biuletyn Informacyjny ochrony pracy.

Ukazał się 1-szy zeszyt „Biuletynu Informacyjnego” ochrony pracy, wydawnictwo Głównego Inspektora Ochrony Pracy w Ministerstwie Przemysłu.

Na treść biuletynu składają się następujące artykuły płk. E. Szyr:

Organizacja bezpieczeństwa pracy w przemyśle.

Organizacja bezpieczeństwa i higieny pracy w zakładach przemysłowych, podległych Ministerstwu Przemysłu.

Urządzenie techniczne — sanitarne w zakładach pracy.

Co to są choroby zawodowe?

Doniesienie o wypadku w zatrudnieniu.

Pouczenie nowych pracowników i młodocianych.

Realizacja Ustaw Socjalnych.

Podstawowe rozporządzenie o bezpieczeństwie i higienie pracy.

Zjazd Kierowników Akcji Socjalnej w Zakładach Pracy, Zjednoczeniach i C. Z. P. podległych Ministerstwu Przemysłu.

Adres Wydawnictwa: Warszawa, ul. Lwowska nr. 15/8.

NOTATKA

Zarząd Stowarzyszenia Techników Polskich w Warszawie ul. Czackiego 3/5 przeprowadza rejestrację członków, w związku z czym prosi wszystkich kolegów, którzy dotychczas nie zgłosili obecnych adresów o uskutecznienie tego w możliwie najkrótszym czasie pod tymczasowym adresem Kancelarii Stowarzyszenia Warszawa, Poznańska 12 — Księgarnia Techniczna. — Członkowie, którzy zgłoszą adresy, otrzymają informacyjny materiał dotyczący spraw Stowarzyszenia.

Huta Florian Śląskie Zakłady Hutnicze

Świętochłowice — Tel. 417-11 do 417-15

produkuje:

surówkę martenowską specjalną i odlewniczą, stal walcowaną i kształtową, taśmy na rury, taśmy stal. żyłkowe, bednarkę zimnowalcowaną do tłoczenia do grub. $\frac{1}{10}$ mm, w szer. do 198 mm, koks i produkty uboczne oraz tlen i wodór.

Kupimy

Sprzet Laboratoryjny!

Pompy próżniowe olejowe, autoklawy (możliwie z mieszadłem), prasy filtracyjne ramowe, wirówki, refraktometr, kolorymetry, kalorymetry, interferometr, wiskozymetry, mikroskop polaryzacyjny, aparat do mikrografii itp. oraz wszelkie chemikalia czyste.

Centralne Laboratorium Badawcze

KRAKÓW, UL. ŁOBZOWSKA 49 — TELEFON 506-66

STATYSTYKA

A. HUTNICTWO ŻELAZNE.

w tonach

Wytwórczość

Działy	R o k 1 9 4 5				R o k 1946		Ogółem (styczeń-luty)
	I kwartał (luty— marzec)	II kw.	III kw.	IV kw.	styczeń	luty	
I. Koks	*	78.309	148.749	161.488	72.093	65.763	137.856
II. Surówka							
Surówka martinowska	9.472	21.226	72.899	105.995	48.017	42.850	90.867
Surówka odlewnicza	—	2.135	6.574	6.233	249	1.545	1.794
„ hematytowa	—	—	—	—	1.000	700	1.700
„ zwierciadlista	—	—	456	1.230	1.615	822	2.437
Ferrostopy	—	—	754	1.275	925	1.113	2.038
Razem	9.472	23.361	80.683	114.733	51.806	47.030	98.836
III. Stal							
Wlewki	7.129	81.070	169.041	229.326	91.146	86.237	177.419
Odlewy stalowe	332	1.839	3.161	3.131	1.237	1.003	2.240
Razem	7.461	82.909	172.202	232.457	92.383	87.276	179.659
IV. Wyroby walcowane							
Półwytwory (do wysyłki naze- wnątrz)	(1.822)	(5.352)	(30.758)	(46.144)	(20.951)	(14.807)	(35.758)
Szyny wraz z akcesoriami	1.215	10.095	25.342	22.757	10.680	11.330	22.010
Żelazo kształtowe i szerokosto- powe pow. 80 m/m.	355	3.505	16.541	16.944	3.245	5.392	8.637
Żelazo prętowe i uniwersalne	2.140	23.938	31.498	40.189	15.289	15.464	30.753
Żelazo na drut (walcówka)	89	4.922	9.169	12.382	5.205	5.602	10.807
Taśmy walcowane na gorąco	12	686	2.890	4.413	1.988	2.180	4.168
Blachy	1.070	7.677	18.478	36.485	11.105	11.144	22.249
Stal we wszelkich gatunkach	268	1.959	2.688	6.259	3.167	2.641	5.808
Rury walcowane bez szwu	558	2.315	10.375	14.316	4.661	5.096	9.757
Razem¹⁾	5.687	55.097	116.981	153.745	55.340	58.849	114.189
V. Rury							
Rury spawane	12	22	901	1.118	774	504	1.278
Rury spawane (Ferrum)	—	122	386	1.766	517	35	552
Rury ciągnione	93	133	524	2.168	1.071	675	1.746
Łączniki do rur	32	34	20	26	20	18	38
Rury podsadzkowe	—	—	323	—	—	—	—
Razem	137	311	2.154	5.078	2.382	1.232	3.614
VI. Wyroby kute i prasowane							
Zestawy kołowe	26	712	4.468	8.927	4.093	4.134	8.227
Odkówki	153	1.601	2.459	2.166	790	645	1.435
Razem	179	2.313	6.927	11.093	4.883	4.779	9.662
VII. Wyroby działu przetwórczego							
Wytwory zimno walcowane i ciągnione	85	547	2.450	4.298	1.466	1.742	3.208
Różne wyroby z blachy i bla- cha ocynkowana	213	2.026	5.004	6.250	1.751	1.708	3.459
Różne wyroby z drutu	63	275	720	725	278	220	498
Konstrukcje, maszyny i urzą- dzenia i inne wyroby	236	2.630	5.133	8.750	3.309	3.001	6.310
Razem	597	5.478	13.307	20.023	6.804	6.671	13.475
VIII. Odlewy							
Wszelkie odlewy żeliwne i spe- cjalne	66	1.654	4.516	7.312	2.857	3.011	5.868
Razem	66	1.654	4.516	7.312	2.857	3.011	5.868

¹⁾ bez półwytworów

Liczba czynnych pieców

Wyszczególnienie ¹⁾	R o k 1 9 4 5									R o k 1946					
	październi			listopad			grudzień			styczeń			luty		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
Wielkie piece	11	10	1	11	10	1	10	9	1	12	11	1	14	13	1
Piece martinowskie	31	28	3	32	29	3	35	30	5	36	31	5	39	34	5
Piece elektryczne	4	4	—	4	4	—	4	4	—	6	6	—	7	7	—

¹⁾ Liczby w rubr. a) dla całej Polski, w rubr. b) dla woj. Śląsko-Dąbr., c) dla pozostałych wojew.

Zatrudnienie
(Stan w końcu miesiąca)

Wyszczególnienie	R o k 1 9 4 5			R o k 1946		
	październik	listopad	grudzień	styczeń *)	luty	
Ogółem		57 060	59 889	62 114	61 396	61 546
w tym fizycznych		51 210	53 840	55 962	55 185	55 424
„ umysłowych		5 850	6 049	6 152	6 211	6 122

*) Od mies. stycznia 1946 r. w statystyce zatrudnienia nie uwzględnia się pracowników zatrudnionych przy apro-wizacji i słówkach.

B. KOPALNICTWO RUD.

w tonach

Wytwórczość

Wyszczególnienie	R o k 1 9 4 5				R o k 1946		
	I kw.	II kw.	III kw.	IV kw.	styczeń	luty	Ogółem (stycz.-luty)
Ogółem wydobyto	—	7 945	35 461	62 949	26 179	22 502	48 681
w tym rudy ilastej i utlen. *)	—	4 345	22 086	45 409	19 672	15 765	35 437
„ rudy brunatnej *)	—	2 700	8 773	7 223	2 503	2 329	4 832
„ rudy darniowej	—	—	1 160	3 880	680	1 250	1 930
„ rudy pirytowej	—	900	3 302	4 932	2 385	1 910	4 295
„ magnetytu *)	—	—	140	1 505	939	1 248	2 187

*) liczby poprawione.

Liczba czynnych zakładów *)

Rejony	R o k 1 9 4 5				R o k 1946		
	Ogółem kopalń	w t y m w r u c h u			styczeń	luty	Ogółem (stycz.-luty)
		listopad	grudzień	styczeń			
Ogółem	25	18	18	18	18	18	18
Konopiska (podrejon)	6	4	4	4	4	4	4
Borek („)	9	6	6	6	6	6	6
Staropolski	8	7	7	7	7	7	7
Dolno-Śląski	2	1	1	1	1	1	1

*) w/g nowego schematu organizacyjnego. (Dawny rejon Śląsko-Dąbrowski przeszedł do podrejonu Borek, a rejon Panki — do podrejonu Konopiska).

Zatrudnienie
(Stan w końcu miesiąca)

Wyszczególnienie	R o k 1 9 4 5			R o k 1946		
	październik	listopad	grudzień	styczeń	luty	
Ogółem	3 838	4 174	4 316	4 570	4 756	
w tym fizycznych	3 645	3 967	4 078	4 322	4 497	
„ umysłowych	193	207	238	248	259	

C. HUTNICTWO CYNKOWE.

w tonach

Wytwórczość

Wyszczególnienie	R o k 1 9 4 5				R o k 1946		
	I kwartał (luty — marzec)	II kw.	III kw.	IV kw.	styczeń	luty	Ogółem (styczeń-luty)
1. Kopalnie:							
Wydobyto rudy blendowej	10 685	40 073	64 577	85 941	33 933	32 236	66 169
Wydobyto rudy gal- manowej	1 113	5 663	12 716	16 089	6 034	6 313	12 347
2. Zakłady wzbogacania:							
blenda	2 146	7 215	12 207	15 738	5 997	6 119	12 116
galena	202	541	936	1 347	535	622	1 157
galman	914	4 945	11 061	14 355	5 151	5 517	10 668
3. Huty tlenku cynku:							
tlenek spiekany	1 483	2 485	4 961	6 656	2 297	2 085	4 382
4. Prażalnie:							
blenda prażona i spiekana	3 336	7 923	14 776	15 397	3 610	4 749	8 359
Pyryt prażony	—	746	2 391	4 325	2 194	2 075	4 269
kwasa siarkowy 50° Bé	901	5 752	22 674	23 955	7 475	7 545	15 020
siarka	354	1 052	301	1 490	464	424	888
5. Huty cynku:							
cynk surowy	3 316	6 697	9 421	10 916	3 792	3 374	7 166
cynk elektrolityczny	1 045	1 580	1 828	1 582	533	514	1 047
6. Walcownie cynku:							
blacha cynkowa	465	1 582	3 639	4 167	1 879	1 633	3 512
7. Huta ołowiu:							
ołów handlowy	991	1 108	1 805	2 149	708	660	1 368
glejta	14	33	—	66	—	—	—
minia	32	—	25	86	—	—	—
blacha ołowiana	—	71	160	217	72	53	125
inne wyroby	1	15	37	51	37	22	59
8. Zakład kadmu							
kadm	—	—	15,45	33,7	10,8	10,2	21 —

Liczba czynnych zakładów

Wyszczególnienie	R o k 1 9 4 5			R o k 1946	
	październik	listopad	grudzień	styczeń	luty
Kopalnie rud	4	4	4	4	4
Zakłady przeróbki mechanicznej	2	2	2	2	2
Huty tlenku cynku	2	2	2	2	2
Prażalnie	5	5	5	5	5
Huty cynku i ołowiu*)	6	6	6	6	6
ilość pieców w ruchu	25	25	25	25	25
ilość system. elektrolit.	1	1	1	1	1
Walcownie cynku	3	3	3	3	3
Zakłady kadmu	2	2	2	2	2

*) w tym 1 huta ołowiu

Zatrudnienie

(Stan w końcu miesiąca)

Wyszczególnienie	R o k 1 9 4 5			R o k 1946	
	październik	listopad	grudzień	styczeń	luty
Ogółem	10 096	10 360	10 451	10 258	10 270
w tym fizycznych	8 908	9 129	9 211	9 005	9 011
„ umysłowych	1 188	1 231	1 240	1 253	1 259

