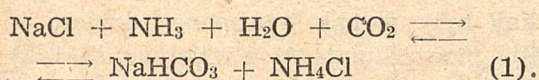


Otrzymywanie sody amoniakalnej

Prof. Dr A. Krause i W. Broekere

Zakład Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Poznańskiego.

Sodę amoniakalną otrzymuje się na drodze mokrej w myśl znanej reakcji:



Reakcja ta jest odwracalna, a wydajność kwasnego węglanu sodowego czyli tzw. bikarbonatu nie wynosi więcej niż około 65%, jakkolwiek jest on najtrudniej rozpuszczalny spośród wszystkich substratów reakcji zachodzącej w roztworze nasyconym powyższych składników. Z tych powodów ług pokrystalizacyjny po bikarbonacie zawiera wszystkie składniki wchodzące w skład powyższego równania, szczególnie zaś jest bogaty w NH_4Cl . Chlorek amonu poddawany jest zazwyczaj destylacji z mlekiem wapiennym, a powstały amoniak wprowadzany zostaje do pierwotnego procesu. Amoniak jest bowiem najcenniejszym spośród surowców w procesie sody amoniakalnej, a sprawa jego regeneracji przedstawia się zupełnie zadowalająco. Straty amoniaku są na ogół małe, zarówno chemicznie jak i mechanicznie biorąc, choć ongiś metoda Solvaya miała pod tym względem duże kłopoty, które dopiero po skonstruowaniu odpowiedniej aparatury zostały zlikwidowane. Mimo tych usprawnień jeszcze sporo problemów natury chemicznej pozostaje do rozwiązania. Przy sposobności regeneracji amoniaku pod wpływem mleka wapiennego traci się całkowicie chlor wprowadzony do procesu początkowego w postaci NaCl . Po oddestylowaniu amoniaku chlor pozostaje jako CaCl_2 , a częściowo też

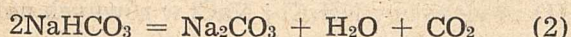
jako NaCl wraz z nadmiarem użytego mleka wapiennego względnie CaCO_3 . Taki „ług“ chloru wapnia jest właściwie bezużyteczny. Opracowano różne metody, które miały na celu zapobiec stracie chloru. Jedna z tych metod proponuje po oddzieleniu „ługu“ od wapna, przeróbkę tegoż na stały NaCl i $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, co udaje się po odpowiednim zagęszczeniu „ługu“ przez odparowanie. Chlorek wapnia jest stosowany jako nawóz pod buraki oraz w mniejszym zakresie w postaci roztworu w instalacjach chłodniczych¹⁾.

Według innej metody zajmującej się regeneracją ługu pokrystalizacyjnego po bikarbonacie można przerobić ług ten na stały NH_4Cl omijając destylację amoniaku. Otrzymywanie NH_4Cl jest możliwe z powodu nierównej rozpuszczalności NH_4Cl i NaCl w różnych temperaturach²⁾. W układzie $\text{NaCl}/\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczalność NaCl jest mniej więcej stała podczas gdy rozpuszczalność NH_4Cl silnie wzrasta wraz z temperaturą. Po ostudzeniu nasyconego w wyższej temperaturze roztworu krystalizuje NH_4Cl , natomiast NaCl pozostaje w roztworze pod warunkiem, że zna się dokładnie optymalne nasycenie obydwu soli w roztworze zagęszczonym w wyższej temperaturze, co zależne jest od stosunku wagowego tych ostatnich. Wymaga to odpowiednich obliczeń z góry, niezbędnych dla należytej kontroli ruchu³⁾. Po wykrystalizowaniu NH_4Cl z oziębionego roztworu pozostaje drugi ług pokrystalizacyjny (II) zawierający NH_4Cl i NaCl w równych mniej

więcej stosunkach wagowych obydwu składników. Z ługu II można by odpędzić przez destylację amoniak według wyżej opisanego sposobu. Znana jest również inna metoda przeróbki ługu II proponująca odparowanie tegoż do suchości. Następnie sucha pozostałość pod wpływem ługu II w 115° zamienia się w wyżej wspomniany nasycony roztwór $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$, z którego po oziębieniu w sposób co dopiero opisany można wyodrębnić NH_4Cl . Zabieg ten może być kilkakrotnie powtarzany, aż praktycznie wszystkich NH_4Cl zostaje wyodrębniony przez krystalizację.⁴⁾ Metoda ta jednak nie przyjęła się, gdyż prawdopodobnie jest zbyt kosztowna i uciążliwa.

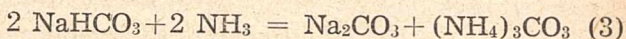
Wreszcie udało się stworzyć proces kołowy⁵⁾ w metodzie Solvayowskiej, który przewiduje zupełną regenerację wszystkich składników i tym samym zapobiega ewentualnym ich stratom. Najważniejszym atutem procesu kołowego jest ten fakt, że ług pokryształizacyjny po wytrąceniu się kwaśnego węglanu sodowego przekształca się — po odpowiedniej adaptacji — pod wpływem sody (Na_2CO_3) w amoniakalny roztwór soli kuchennej gotowy do przeróbki na bikarbonat w myśl równania (1). Jedyną wadą tej metody jest, że na skutek tych manipulacji objętość roztworów fabrycznych rośnie niewspółmiernie. Również i ten szczegół nie jest bez znaczenia, że dla ratowania produktów ubocznych marnuje się pewne ilości gotowego produktu, jakim jest soda, materiał zbyt cenny, gdyż otrzymywanie jej w końcowym stadium jest dość kłopotliwe i stosunkowo drogie. Toteż bardziej opłaca się przeznaczyć ją na cele intratniejsze bądź bezpośrednio jako produkt handlowy, bądź też do przeróbki na inne ważne związki sodowe jak saletra sodowa lub ług sodowy. Ten ostatni, o ile otrzymywać go przy pomocy $\text{Ca}(\text{OH})_2$, wymaga wprowadzie gruntownego oczyszczenia od różnych anionów pochodzących z wapna technicznego. Innego rodzaju proces kołowy został opracowany przed wojną w Chorzowie. Jest on połączony z otrzymywaniem stałego NH_4Cl krystalizującego się na skutek oziębienia odpowiednio dostosowanych w tym celu ługów pokryształizacyjnych po bikarbonacie⁶⁾.

W końcowym stadium procesu Solvaya otrzymuje się sodę na skutek prażenia bikarbonatu w temp. około 300°:



Jest to proces pozornie prosty, następcza jednak trudności praktyczne, ponieważ soda ma tendencję spiekania się i źle przewodzi ciepło. Tworzą się łatwo bryły, które, mimo ciągłego rozdrabniania zawierają wewnątrz przez dłuższy okres czasu nierozłożony bikarbonat.⁷⁾ Kalcynowanie sody jest połączone w tych warunkach ze znacznym zużyciem paliwa.

Dlatego też niektórzy badacze zastanawiali się, czy powyższego procesu kalcynowania nie dało by się ominąć i zastąpić innym sposobem zmierzającym do otrzymywania węglanu sodu z bikarbonatu. Według istniejących w literaturze danych zaznaczają się zasadniczo dwie możliwości przeróbki bikarbonatu. Pierwsza metoda stara się przekształcić bikarbonat pod wpływem amoniaku w myśl reakcji ogólnej:



Metoda ta była już proponowana w roku 1877 przez Solvaya⁸⁾, a w roku 1887 przez Stauda.⁹⁾ Dokładniejsze badania dotyczące się tej reakcji były jednak wykonane dopiero w roku 1913 przez Gluuda,¹⁰⁾ a w latach 1931/32 przez M. Kranza, H. Cyrklera i K. Chrzaszczewskiego w Zakładzie Chemii Nieorganicznej U. P.¹¹⁾ Okazało się, że NaHCO_3 w roztworze wodnym pod wpływem nawet gazowego amoniaku nie może być całkowicie przekształcony w Na_2CO_3 , chyba że równocześnie produkt reakcji jest suszony (kalcynowany) pod wpływem gorącego amoniaku. Według I. S. Teletowa i W. N. Simonowej¹²⁾ można w 25° całkowicie zamienić NaHCO_3 w $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, działając amoniakiem na stężony roztwór NaHCO_3 zawierający dość znaczną domieszkę Na_2CO_3 . Trudno powiedzieć, czy tego rodzaju przeróbka roztworów wodnych miałaby pewne znaczenie z punktu widzenia technicznego, gdyby nawet chodziło o krystaliczną sodę dziesięciowodną. Natomiast istnieje możliwość zużytkowania roztworu Na_2CO_3 jako półproduktu do dalszej przeróbki, np. na NaNO_3 .

Druga metoda polega na termicznym rozkładzie NaHCO_3 w temperaturze znacznie niższej niż w procesie zwykłego kalcynowania. A. Campbell, W. Boyd i A. Kirkpatrick¹³⁾ proponują rozkład NaHCO_3 za pomocą prądu pary wodnej lub gazów z pieców wapiennych. C. S. Dyer¹⁴⁾ stwierdził, że w 70—80° odłącza się od NaHCO_3 woda konstytucyjna i wówczas dopiero zaczyna się wywiązywać CO_2 , co w 120° zachodzi w bardzo silnym stopniu. M. A. Raku-

sin¹⁵) działając na NaHCO_3 prądem gorącego powietrza w 98° otrzymał sodę kalcynowaną. Metodę tę należy uważać za poważny sukces, gdyż otrzymywany produkt jest sypki, a spiekanie się grudek w tych okolicznościach nie ma miejsca. N. F. Juskiewicz i A. W. Awdejewa¹⁶) badali sumaryczne ciśnienie CO_2 i H_2O podczas stopniowego rozkładu NaHCO_3 w temperaturach 100°, 115° i 120°. W związku z tym zaproponowali dość ciekawą modyfikację procesu kalcynowania. Według ich przepisu najpierw suszy się NaHCO_3 w bębnie rotacyjnym w 150° pod wpływem CO_2 uzyskanego przez rozkład wysuszonego NaHCO_3 w piecu ogrzewanym od zewnątrz.

Wspomniane metody, odnoszące się do przekształcenia bikarbonatu na sodę, starają się uniknąć procesu kalcynowania w wyższej tem-

peraturze. W niniejszej pracy chodziło o dokładniejsze zbadanie obydwu reakcji, które w tym zakresie są aktualne, a mianowicie:

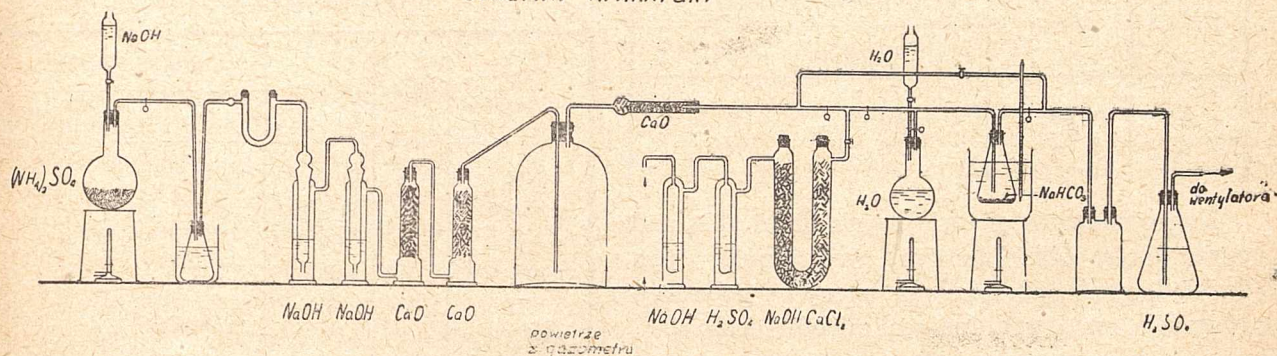
- 1) zamiany NaHCO_3 w Na_2CO_3 pod wpływem amoniaku,
- 2) rozkładu termicznego NaHCO_3 w umiarkowanej temperaturze. Do naszych doświadczeń używaliśmy technicznego kwaśnego węgla sodowego (bikarbonat odwirowany), który otrzymaliśmy dzięki uprzejmości Dyrekcji Zakładów Solvay w Mławach. Średnia analiza tego produktu wykazała:

74,63% NaHCO_3 ; 6,27% Na_2CO_3 ;
4,75% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; 0,28% $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Ogólne miano tegoż bikarbonatu po przeliczeniu na NaHCO_3 odpowiadało 90,93%.

W doświadczeniach naszych korzystaliśmy zarówno z wilgotnego (odwirowanego) jak i suchego bikarbonatu (wysuszonego na powietrzu) w ilości 10 g dla każdej próby. Chodziło nam

SCHEMAT APARATURY



Wyniki doświadczeń.

- 1) Działanie prądu powietrza względnie amoniaku na SUCHY bikarbonat.

TABELA I.

Prze-puszczano	godz	temp.	produkt reakcji	
			% Na_2CO_3	% NaHCO_3
powietrze	4	30 — 35°	3,7	94,2
"	4	50°	4,8	91,35
"	2	80°	8,1	90,8
"	4	80°	14,2	81,8
"	6	80°	22,1	76,6
"	2	93°	40,8	57,8
"	4	98°	80,3	19,3

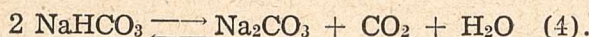
Powyższe wyniki potwierdzają spostrzeżenia Dyera,¹⁴) według których do temperatury 80° bikarbonat traci przede wszystkim wodę, podczas gdy CO_2 uchodzi dopiero w wyższej temperaturze, co uwydatnia się w tabeli I w 98°.

którą to temperaturę proponował Rakusin¹⁵⁾ osiągając pomyślne wyniki. Jest rzeczą oczywistą, że przy dalszym podwyższaniu temperatury można by uzyskać jeszcze lepsze rezultaty od wyżej podanych. Ze względów praktycznych nie chcieliśmy jednak przekraczać temperatury 100°, starając się w tych warunkach uzyskać zadowalające wyniki. Przy sposobności przekonaliśmy się, że nie tylko konieczne jest ogrzewanie NaHCO_3 przez dłuższy okres czasu, lecz przede wszystkim należy działać przepływającym prądem powietrza, jak to miało miejsce w wyżej podanych doświadczeniach. Ogrzewając bowiem NaHCO_3 w naczyniu bez przepływu powietrza z odprowadzeniem jedynie powstałego CO_2 do komina nie otrzymuje się pomyślnych wyników, jak to uwidacznia tabela II.

TABELA II.

Godz.	temp.	produkt reakcji	
		% Na_2CO_3	% NaHCO_3
4	98°	6,3	91,8
4	98°	3,8	94,3

Nagromadzenie się większych ilości CO_2 nad ogrzewanym bikarbonatem wstrzymuje jego rozkład, ponieważ reakcja w myśl podanego równania ma charakter reakcji odwracalnej:



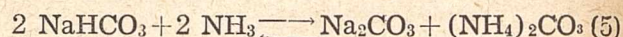
Po tych wstępnych próbach wykonaliśmy szereg doświadczeń dotyczących się działania prądu powietrza lub amoniaku na suchy bikarbonat w jednakowych warunkach. Odnośne wyniki przedstawione są w tabeli III.

TABELA III.

Prze-puszczano	godz.	temp.	produkt reakcji	
			% Na_2CO_3	% NaHCO_3
NH_3	6	60°	9,5	88,9
powietrze	6	60°	9,5	88,8
NH_3	2	98°	23,9	69,3
NH_3	4	98°	48,8	49,8
NH_3	6	98°	67,6	30,1
powietrze	2	98°	34,0	63,9
"	4	98°	86,0	13,1
"	6	98°	94,5	4,1

Jak wynika z powyższych cyfr, reakcja przebiega w niższych temperaturach powoli i nie

wykazuje różnic w działaniu prądu powietrza lub amoniaku na bikarbonat. W wyższych temperaturach natomiast prąd powietrza działa na suchy bikarbonat bez porównania korzystniej niż gazowy amoniak. Tłumaczy się to tym, że reakcja



jako reakcja zobojętniania jest egzotermiczna i z tego powodu sprzyja dysocjacji termicznej powstałego węglanu amonu, co utrudnia przesunięcie się równowagi w kierunku pożądanym (w prawo). Ta okoliczność skłoniła nas do zbadań rozkładu bikarbonatu pod wpływem kombinowanego prądu amoniaku i powietrza, przepuszczając w tym celu przez pewien czas pierwszy a następnie drugi gaz, czego wyniki podane są w tabeli IV.

TABELA IV.

Prze-puszczano	godz.	temp.	produkt reakcji	
			% Na_2CO_3	% NaHCO_3
NH_3	2	31-30°	3,4	95,3
powietrze	2	30-35°		
NH_3	2	98°	75,8	23,1
powietrze	2	98°		
NH_3	4	98°	95,7	3,4
powietrze	4	98°		
NH_3	4	98°	98,9	0,07
powietrze	6	98°		

Ostatnie liczby są najkorzystniejsze spośród uzyskanych w naszych doświadczeniach. Otrzymana soda zawiera dostateczny procent Na_2CO_3 , jest sypka, nie tworzy grudek i nie przylega do ścian naczynia. Resztki gazowego NH_3 zawartego w produkcie końcowym należałoby usunąć krótkotrwałym prądem powietrza.

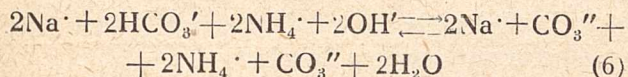
2) Działanie prądu powietrza wzgl. amoniaku na WILGOTNY bikarbonat.

Odnośne badania miały na celu uzupełnienia wyników naszych dawnych prac na ten temat. Poza tym chodziło o dokładną charakterystykę reakcji zachodzących w środowisku wilgotnym. Doświadczenia były wykonywane w różnych temperaturach, przy czym stopień wilgotności bikarbonatu utrzymywany był przez czas trwania reakcji o ile możliwości na równym poziomie.

TABELA V.

Prze- puszczano	godz.	temp.	produkt reakcji po wysuszeniu na powietrzu	
			% Na_2CO_3	% NaHCO_3
powietrze	6	20°	11,9	83,5
amoniak	6	20°	22,1	70,0
powietrze	4	70°	16,1	68,1
amoniak	4	70°	38,2	49,2

Jak wynika z powyższej tabeli, działanie amoniaku przedstawia się korzystniej niż działanie powietrza w reakcji przekształcenia wilgotnego bikarbonatu na sodę, odwrotnie więc niż w przypadku suchego NaHCO_3 . Tłumaczy się to tym, że w środowisku wilgotnym zachodzą przede wszystkim reakcje jonowe, do których należy zaliczyć również reakcję zachodzącą pod wpływem amoniaku:



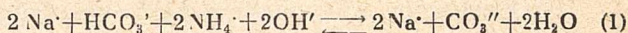
Natomiast w działaniu powietrza na bikarbonat mamy do czynienia, jak już wspomniano, z termicznym rozkładem tegoż (por. równanie (4)), przy czym wilgotne środowisko nie bardzo sprzyja usunięciu CO_2 z bikarbonatu. Ten stan rzeczy jest aktualny mniej więcej do 70°. Natomiast w 98° stosunki powyższe ulegają w pewnym stopniu odwróceniu. Działanie amoniaku nie było w tym przypadku wiele lepsze niż prądu powietrza, ponieważ w tej temperaturze przeważa już rozkład termiczny bikarbonatu. Można przyjąć, że ustalenie się równowagi w powyższych reakcjach następuje mniej więcej po upływie 12 do 13 godzin. Otrzymane produkty o konsystencji wilgotnej papki suszono na powietrzu i potem dopiero analizowano. W tabeli VI podane są odnośne wyniki, które z punktu widzenia praktycznego nie są zadowalające.

TABELA VI.

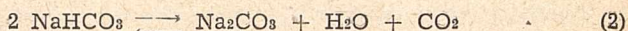
Prze- puszczano	godz.	temp.	produkt reakcji po wysuszeniu na powietrzu	
			% Na_2CO_3	% NaHCO_3
powietrze	3	98°	50,2	30,8
"	7	98°	58,5	19,1
"	11	98°	70,4	12,8
"	15	98°	75,8	11,4
NH_3	3	93°	52,7	30,7
NH_3	7	98°	63,2	21,2
NH_3	15	98°	76,7	16,1

Summary.

In this process the regeneration of by-products (I) and the final reaction of obtaining the carbonate out of the bicarbonate (II) are of great importance. Part (I) deals among other subjects with the Solvay circle-process; part (II) includes the results of investigations on transforming technical sodium bicarbonate into Na_2CO_3 under the influence of gaseous ammonia or of an air-currant at a moderate temperature (maximally 98° C). The transformation of moist sodium bicarbonate into Na_2CO_3 is incomplete as well under the influence of ammonia as of the air. NH_3 is acting a little better than the air, especially at a lower temperature. In moist medium an ionic reaction takes place:



The transformation of sodium bicarbonate under the influence of an air-currant is a thermal decomposition:



which in the presence of moisture and ammonia is rendered more difficult and therefore incomplete. Dry sodium bicarbonate is transformed into carbonate according to the equation (2), and the action of air current is sufficient: at 98° the equilibrium in the reaction (2) is shifted to the right, so that the product of the reaction may contain more than 95% Na_2CO_3 . The product is dry and does not form clots.

Literatura

1. B. Niklewski i A. Krause, pat. polski 13474 (1931).
2. Elektrownia Lonza w Bazylei, pat. szwajc. 87963 (1920); Bad. Anilin-u. Soda-Fabrik, pat. niem. 378900 (1923); W. H. Dahman, pat. amer. 1527027 (1926).
3. A. Krause, Przemysł Chem. **1**, 625 (1927).
4. W. Gluud i W. Köhler, Ber. Ges. Kohlentechnik, zesz. 16—17 (1920/21), Mülheim (Ruhr).
5. A. Krause i J. Wojciechowski, Przemysł Chem. **13**, 445 (1934).
6. A. Krause i W. Kluka, Przemysł Chem. **15**, 6 (1931).
7. Por. Ullmann Enzykl. d. techn. Chem. **8**, 406 (1920).
8. Solvay, pat. niem. 833 (1877).
9. Staub, pat. niem. 45107 (1887).
10. W. Gluud, pat. niem. 386874 (1923).
11. M. Kranz, H. Cyrkler, K. Chrzęszczewski, prace dyplomowe (1931—32), Zakł. Chem. Nieorg. U. P.
12. I. S. Teletow i W. N. Ssimonowa, Ukrain. Chem. Żurn. **10**, 460 (1935).
13. A. Campbell, W. Boyd i A. Kirkpatrick, Chem. Zentr. I, 357 (1892).
14. C. S. Dyer, Pharm. Journ. (4) **9**, 06.
15. M. A. Rakusin, Metlbörse **20**, 341 i 453 (1930).
16. N. F. Juskiewicz i A. W. Awdejewa, Żurn. chemicz. promyszl. **8**, (17), 4 (1931).
17. Prof. J. Zawadzki, Technologia chemiczna nieorganiczna II, Warszawa (1949).

Przemysł sodowy w Polsce

Dr inż. J. Hawliczek

I. Produkcja sody w Polsce na tle produkcji światowej

Światowa produkcja sody rozwija się żywiołowo. Od 150.000 ton w r. 1850 doszła ona do 7.000.000 ton w r. 1940³⁾. Do r. 1870 większość stanowiła soda produkowana metodą Le Blanca. Miejsce jej następnie zajęła tzw. soda amoniakalna wytwarzana prawie całkowicie według metody Solvaya.

Największym producentem sody są obecnie Stany Zjednoczone A. P., które w r. 1940 wytworzyły 3.000.000 ton. Z kolei idzie Wielka Brytania (1.500.000), Francja (710.000) i in. Niemcy, które w chwili wybuchu wojny stały na 3 miejscu z produkcją 1.250.000 ton, obecnie spadły na dalsze miejsce na skutek likwidacji największej niemieckiej fabryki sody w Bernburgu w związku z działaniami wojennymi. W światowej statystyce produkcji sody na rok 1940 figuruje Polska z cyfrą 100.000 ton. Jest to cyfra bardzo niska, gdyż przy stanie zaludnienia Polski wynoszącym przed wojną 35 milionów, wypada roczna produkcja na głowę mieszkańca 2,9 kg sody, podczas gdy w USA 20,4 kg, w Wielkiej Brytanii 30 kg, w Niemczech 16,4 kg, we Francji 16,8 kg, w Norwegii 6,2 kg, we Włoszech 8,9 kg, w Jugosławii 4,5, w Czechosłowacji 10,0 kg.

Przyczyną tak małej produkcji sody w Polsce był z jednej strony brak zbytu wewnętrznego, spowodowany małym uprzemysłowieniem kraju oraz niską stopą życiową ludności, z drugiej zaś polityką zagraniczną koncernu Solvaya, dysponującego w 95% produkcją sody w Polsce. Pomimo, że Polska posiada wszelkie naturalne warunki dla produkcji sody, nie mogła w okresie między dwiema wojnami światowymi wykorzystać w kierunku eksportu swego sąsiedztwa z krajami importującymi sodę i w związku z tym rozbudować własny przemysł sodowy, gdyż nie leżało to w interesie koncernu zagranicznego, wszechwładnego na rynku sodowym Europy.

II. Dzieje przemysłu sodowego w Polsce przedwojennej

1. Pierwszą fabryką, jaka na ziemiach polskich rozpoczęła produkować sodę, była fabry-

ka sody w Mątwach koło Inowrocławia. Budowę fabryki rozpoczęto w r. 1878, uruchomienie nastąpiło w r. 1880. Właścicielem była firma Robert Sourmont Co. Produkcja odbywała się według metody Honigmanna periodycznie. Produkcja dzienna wynosiła w 1886 r. 70 ton sody amoniakalnej. W roku 1905 uruchomiono oddział sody kaustycznej, produkujący ok. 6 ton na dobę. Oprócz tego fabryka wytwarzała sodę krystaliczną. W pierwszych latach bieżącego stulecia zaczęto stopniowo przechodzić na aparaturę Solvaya. W r. 1907 uruchomiono rurociąg solankowy z kopalni Solno do fabryki. W r. 1908 fabryka przeszła w ręce koncernu Solvaya. W r. 1921 weszła ona w skład nowo utworzonych „Zakładów Solvay w Polsce“.

Produkcję sody w fabryce w Mątwach przedstawia następująca tabela^{*)}:

R o k	Przec. dz'enna produkcja	R o k	Przec. dzienna produkcja
1920	14,9 ton	1933	97,0 ton
1921	55,5 „	1935	119,0 „
1922	96,0 „	1936	148,0 „
1923	108,0 „	1937	180,0 „
1925	116,0 „	1938	188,0 „
1927	142,0 „	1939	185,0 „
1929	171,0 „	1940	191,8 „
1930	154,0 „	1942	201,37 „
1931	114,0 „	1944	184,56 „
1932	93,0 „		

2. Fabryka sody w Szczakowej powstała w r. 1882/3, założona przez przemysłowców Gutmanów, ówczesnych właścicieli kopalni węgla w Jaworznie. Produkcja fabryki wynosiła około 50 ton sody amoniakalnej dziennie (wg innych relacji tylko 16 wagonów mies.). Oprócz tego wytwarzała fabryka sodę krystaliczną, a od r. 1890 również sodę żrącą. Sól do produkcji sprowadzano z Bochni i Wieliczki. W r. 1908 sprzedano fabrykę firmie Solvay, która ją unieruchomiła i zlikwidowała, przenosząc aparaturę i część załogi do Borku Fałęckiego. W budynkach fabrycznych pozostałych w Szczakowej, została w r. 1911 uruchomiona huta szkła. W związku z tak dawną likwidacją tej fabryki natrafiono na duże trudności w uzyska-

^{*)} Danych, odnoszących się do wielkości produkcji przed r. 1920, nie odnaleziono.

niu odnoszących się do niej danych. Nie udało się również zdobyć dokładnych cyfr produkcyjnych.

3. Fabryka sody w Borku Fałęckim koło Krakowa została zbudowana i uruchomiona przez Libana w r. 1906. Produkcja odbywała się metodą Honigmana. W r. 1907 fabryka została sprzedana firmie Solvay, która w r. 1909 przeniosła do niej urządzenia z zakupionej fabryki sody w Szczakowej. W r. 1914 przeszła ona z systemu Honigmana na system Solvaya. W roku 1921 weszła w skład nowoutworzonych „Zakładów Solvay w Polsce”. Produkcję fabryki przedstawia tabela:

Rok	Przec. dzienna produkcja	Rok	Przec. dzienna produkcja	Rok	Przec. dzienna produkcja
1907	5 ton	1924	70 ton	1935	130 ton
1914	8 „	1932	93 „	1936	131 „
1920	18 „	1933	105 „	1937	158 „
1921	35 „	1934	120 „	1938	175 „
				1944	149 „

4. Państwowa Fabryka Związków Azotowych w Chorzowie. Chcąc się uniezależnić od monopolistycznego koncernu Solvay i zapewnić sobie tanią sodę, zbudowała fabryka chorzowska w r. 1930 z inicjatywy ówczesnego dyrektora inż. Podolskiego, własną instalację dla produkcji sody według zmodyfikowanej metody Schreiba, opracowanej w laboratorium badawczym fabryki przez dr J. Hawliczka i inż. A. Justata. Metoda ta polega na wydzielaniu salmiaku z ługu macierzystego, pozostałego po wytrąceniu kwaśnego węglanu sodu, przez dodanie węglanu amonowego (NH_3 i CO_2) oraz drobno zmielonej soli, i chłodzeniu intensywnie mieszanej zawiesiny. Ług macierzysty po oddzieleniu salmiaku wraca wkoło do saturatorów, gdzie pod działaniem CO_2 wytrąca się kwaśny węglan sodu. Aparatura dla tego procesu została zbudowana własnymi siłami fabryki chorzowskiej.

III. Przemysł sody w odrodzonym Państwie Polskim

W r. 1945 przemysł sodowy został upaństwowiony.

Po opanowaniu wstępnych trudności, spowodowanych złym stanem aparatury, nieremontowanej w okresie wojennym przez okupantów, fabryki przystąpiły do zwiększenia swej produkcji

uzyskując w szlachetnej rywalizacji, coraz lepsze wyniki.

Powiększenie produkcji uzyskały fabryki zarówno dzięki systematycznie realizowanemu planowi inwestycyjnemu, jak dzięki usprawnieniu ruchu, osiągniętemu przy wspólnym wysiłku załogi i personelu technicznego. Że wysiłek ten jest duży, świadczą o tym uzyskiwane coraz lepsze wydajności aparatury. Szczególne trudności nastęrcza równoległe prowadzenie ruchu i rozbudowy, przy czym często zdarza się, że tuż obok znajdującej się w ruchu starej aparatury, ustawia się nową, przeprowadzając poważne prace montażowe, bez uszczerbku dla produkcji. Rozbudowa połączona jest z dużymi trudnościami ze względu na szczególne warunki lokalne, istniejące w wytwórniach. Rozwijają się one ze starych fabryk, zabudowanych nieracjonalnie i cierpiących na brak przestrzeni. Poza tym istnieją również liczne trudności dla stawiania nowych budynków, fundamentów maszyn i aparatów. Inwestycje sodowe są probierzem dla polskiego przemysłu metalowego, który w zupełności zaspakaja stawiane mu żądania, dostarczając aparaturę typową dla przemysłu sodowego.

Plan rozbudowy fabryk sody przewiduje maksymalne wykorzystanie ich możliwości lokalnych i osiągnięcia takiej wielkości produkcji, przy której wielkość potrzebnych kwot inwestycyjnych nie przekroczy granic rentowności. Program rozbudowy przewiduje powiększenie zdolności produkcyjnej instalacji sody amoniakalnej oraz sody kaustycznej, na którą zapotrzebowanie wzrasta silnie w związku z rozwojem przemysłu sztucznych włókien. Roczna produkcja sody żrącej w fabrykach sody wzrośnie przy końcu planu 6-letniego kilkakrotnie w stosunku do ilości ton wyprodukowanych w r. 1948. W planie 6-letnim zamierzona jest również rozbudowa instalacji dla produkcji chlorku wapnia topionego i w łuskach. Produkt ten, będący odpadem przy produkcji sody znajduje coraz większe zastosowanie w budownictwie krajowym oraz jest poszukiwanym artykułem eksportowym. Obecna roczna zdolność produkcyjna będzie w planie 6-letnim powiększona siedmiokrotnie. Również w planie 6-letnim przewidziane jest powiększenie produkcji tzw. sody oczyszczonej, czyli oczyszczonego kwaśnego węglanu sodowego, artykułu używanego głównie przez przemysł

się obecnie na całym świecie metodą amoniakalną, przez wytrącanie kwaśnego węgla sodowego (NaHCO_3) z wodnego roztworu chloru sodowego, przy pomocy kwaśnego węgla amonowego (NH_4HCO_3), wprowadzonego do solanki, albo w postaci składników gazowych NH_3 i CO_2 *, lub jako ciało stałe.***) Jako drugi produkt tej podwójnej wymiany powstaje chlorek amonu. Kwaśny węgiel sodowy odsączony od roztworu, zawierającego salmiak

i niezmienny chlorek sodu, zostaje następnie przez prażenie przeprowadzony w węgiel objęty, czyli w sodę.

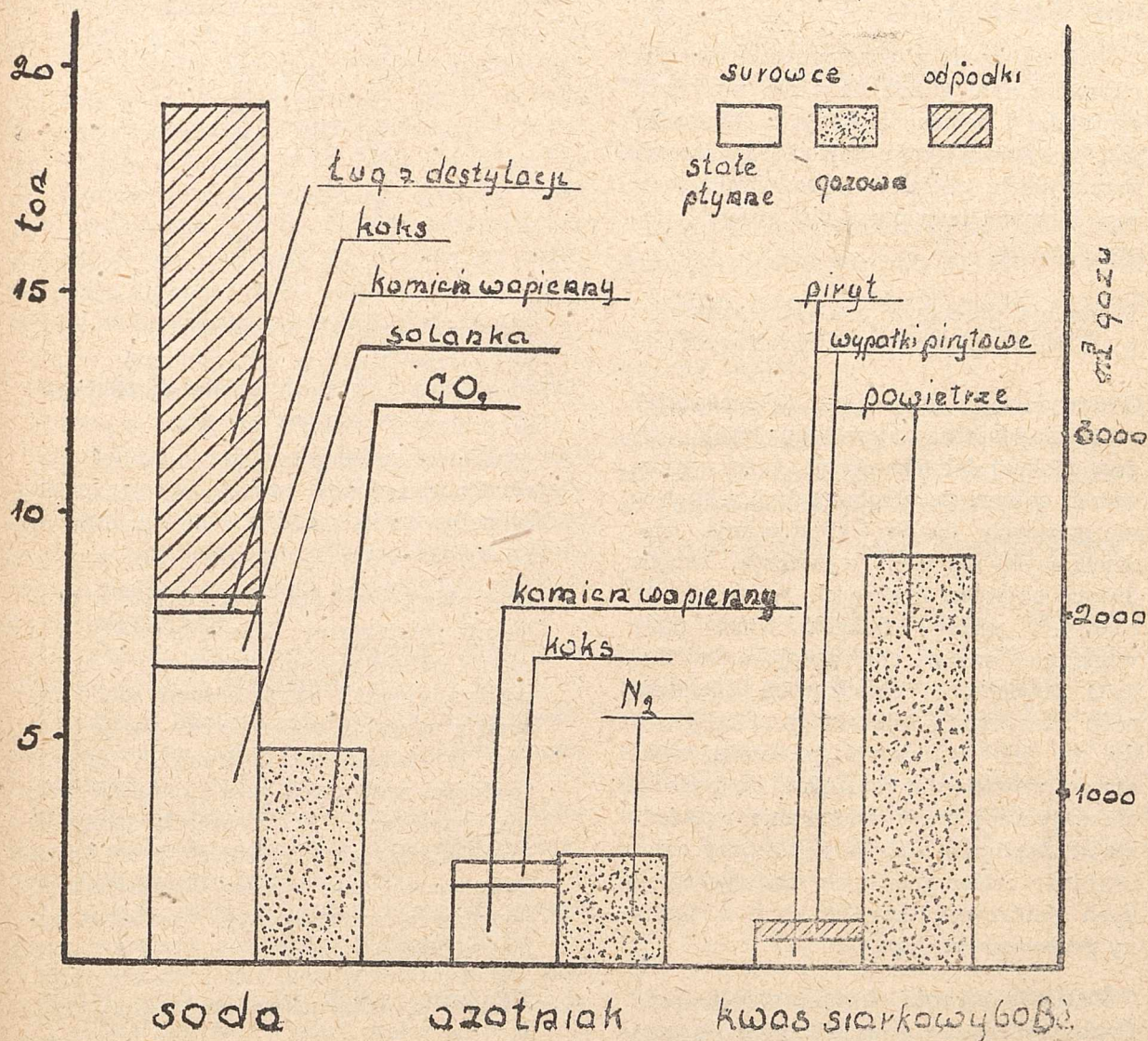
Najbardziej rozpowszechnioną obecnie jest metoda Solvaya, głównie dzięki posługiwaniu się dobrze opracowanymi i wypróbowanymi elementami aparatury dla ciągłej, masowej produkcji.

Soda należy, obok kwasu siarkowego i nawozów sztucznych, do najbardziej masowych produktów chemicznych, nieorganicznych,

*) Metoda Solvaya, Schreiba.

**) Metoda Gluuda.

Tabela porównawcza obciążenia
1 tony produktu ilością surowców
i odpadków



Produkcję sody (najbardziej dziś rozpowszechnioną metodą Solvaya) charakteryzują następujące cechy:

1. Objętości cieczy i gazów biorących udział w procesie solvayowskim są stosunkowo duże na jednostkę wyprodukowanej sody, wskutek ograniczonej rozpuszczalności NaCl (ok. 260 g w litrze solanki amoniakalnej), stosunkowo niskiej wydajności procesu (tylko ok. 70% wprowadzonego do reakcji NaCl ulega przemianie na NaHCO_3), uwarunkowanej równowagą chemiczną w warunkach reakcji, a wreszcie w związku z rozcieńczeniem CO_2 wprowadzonego do reakcji (40–70% CO_2).

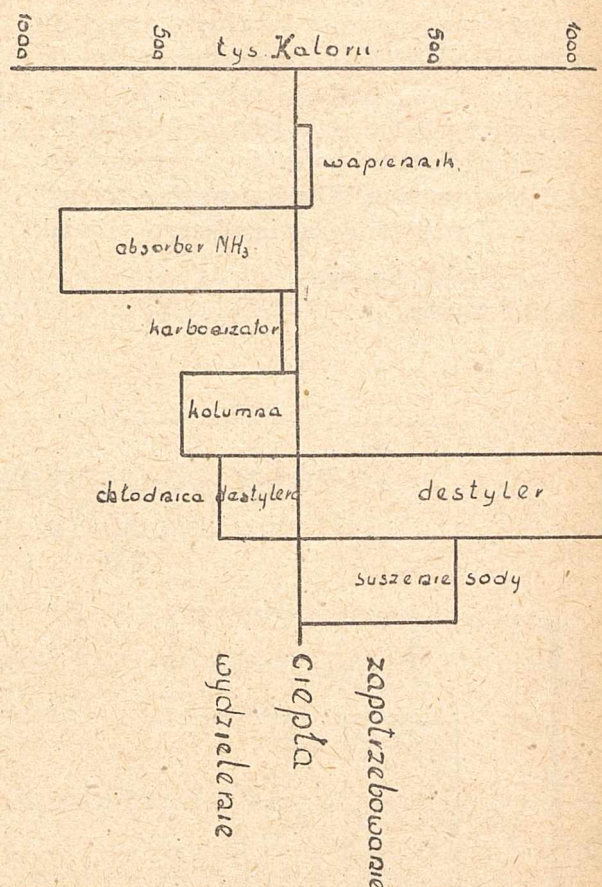
Zapotrzebowanie surowców na 1 tonę wyprodukowanej sody oraz ilość odpadków przedstawia załączony wykres słupkowy (str. 589).

Wykres zawiera równocześnie dla porównania analogiczne dane dla produkcji azotniaku i kwasu siarkowego. Widoczne jest znacznie większe, aniżeli przy innych przemysłach, obciążenie produkcji sody zagadnieniem transportu ciał stałych, cieczy i gazów.

2. Produkcja przebiega pod ciśnieniem niewiele się różniącym od atmosferycznego.
3. Oddestylowanie amoniaku (regeneracja) z ługów pofiltracyjnych, odpędzanie CO_2 przy mokrej dekarbonizacji przez gotowanie, odbieranie ciepła reakcji, chłodzenie gorących gazów i kondensacja wydzielających się par, wymagają, wobec dużych objętości krążących w aparaturze cieczy i gazów, dużych ilości pary względnie wody chłodzącej oraz dużych powierzchni chłodzących. Konieczność utrzymania kosztów produkcji sody na jak najniższym poziomie, zmusza do prowadzenia oszczędnej gospodarki energetycznej przez stosowanie wymienników ciepłych, zużytkowanie pary odłotowej do celów grzejnych, budowy własnych elektrowni, zaopatrzonych w turbiny przeciwprężne itp.

Poniższy wykres charakteryzuje ilości ciepła wydzielane oraz potrzebne do pro-

cesów produkcyjnych, w przeliczeniu na 1 tonę wyprodukowanej sody:³⁾



4. Amoniak będący przenośnikiem kwasu węglowego krąży w tym procesie wokół i teoretycznie nie powinien ubywać. W praktyce stanowi on jedną z pozycji wydatków materiałowych ze względu na straty oraz główną pozycję w zużyciu pary potrzebnej do oddestylowania amoniaku z ługów pofiltracyjnych.
5. Obie główne reakcje przebiegające w produkcji (wytrącanie kwaśnego węglanu sodu i oddestylowanie amoniaku z ługów pofiltracyjnych) są procesami zachodzącymi z udziałem ciał stałych, cieczy i gazów. W związku z tym jedną z dużych trudności ruchowych przy produkcji sody jest narastanie na ścianach aparatów i powierzchniach chłodzących, krust i osadów; zjawisko to zmusza do okresowego wyłączania poszczególnych aparatów, celem ich oczyszczenia.
6. Składniki reakcji działają silnie korodująco na żelazo kute, słabiej na lane.

7. Optymalny przebieg podstawowych reakcji, a więc uzyskanie najlepszych wyników produkcji zarówno pod względem wydajności produktu, jak zużycia surowców, pary i energii, jest uwarunkowany utrzymaniem określonych parametrów (temperatury, stężenia, ciśnienia, przepływu) w stosunkowo wąskich granicach. Parametry te są od siebie ściśle zależne i zmiana jednego z nich wpływa ujemnie na normalny przebieg ciągłego procesu produkcyjnego. Utrzymywanie stałych, niezmiennych warunków pracy aparatury jest w związku z tym podstawowym założeniem dobrze prowadzonej fabryki sody według metody Solvaya.

Z pozostałych metod produkcji sody amoniakalnej, stosowanych obecnie, jakkolwiek na znacznie mniejszą skalę, na uwagę zasługują metody Gluuda oraz Schreiba. Różnią się one od metody Solvaya (poza rozwiązaniem aparaturowym) przede wszystkim tym, że amoniak nie krąży wkoło w aparaturze, lecz zostaje wydzielony jako salmiak. Dzięki temu odpada w procesie konieczność oddestylowania amoniaku z ługów pofiltracyjnych. Ługi te krążą wkoło, skutkiem czego wyzyskanie chlorku sodu jest praktycznie zupełne. Główną przyczyną, że metody te nie rozwinęły się na większą skalę, jest fakt ograniczonego zapotrzebowania salmiaku, stanowiącego drugi produkt reakcji.

V. Zadania techniczne stojące przed polskim przemysłem sodowym

Oprócz obszernego programu rozbudowy wymienionego poprzednio, który zostanie zrealizowany w planie 6-letnim, przed przemysłem sodowym stoi stale aktualne zagadnienie usprawnień bieżącej produkcji. Główne cele do których dążymy są:

Uzyskanie wysokiego stopnia przemiany chlorku sodu na bikarbonat;

Uzyskanie bikarbonatu i sody o małej zawartości chlorków, siarczanów i innych zanieczyszczeń;

Stabilizacja warunków ruchowych, wykluczająca wahania szkodliwe dla optymalnego przebiegu procesu produkcyjnego;

Wyeliminowanie nieprzewidzianych awarii przez staranne obmyślenie planu remontów;

Ograniczenie ilości ługu pofiltracyjnego, idącego do destylacji (celem zmniejszenia zużycia pary);

Zmniejszenie strat amoniaku;

Zmniejszenie zużycia węgla;

Zmniejszenie zużycia kamienia wapiennego i koksu;

Zmniejszenie zużycia pary i prądu itp.

Osiągnięcie usprawnień w wymienionym wyżej zakresie wymaga stałych wysiłków w dziedzinie organizacji pracy i kontroli ruchu, produkcji i zaopatrzenia.

Przez systematyczną obserwację i podciąganie wszystkich parametrów ruchowych osiąga się stałą poprawę wydajności oraz obniżenie kosztów produkcji.

Metoda Solvaya w trzech czwartych stulecia zdała praktyczny egzamin.

W przemyśle sodowym polskim wysuwają się na czoło następujące potrzeby dotyczące urządzeń technicznych:

Zainstalowanie wszelkiego rodzaju urządzeń pomiarowych rejestrujących, pozwalających na ściśle uchwycenie parametrów reakcji.

Ustalenie i ujednostajnienie składu żeliwa stosowanego do wykonywania odlewów aparatów, armatur, pomp itp.

Przejęcie na większe typy aparatów, w szczególności większe średnice kolumn reakcyjnych.

Rozstrzygnięcie przyszłej linii rozwojowej urządzeń do tłoczenia gazu (sprężarka tłokowa, czy turbo).

Celowość suszenia bikarbonatu z filtrów w suszarce, przed wprowadzeniem go do pieca obrotowego, celem zwiększenia wydajności pieca i zmniejszenia jego zużycia.

Modernizacja urządzeń transportowych i innych.

Oprócz poruszonych powyżej zagadnień dotyczących usprawnień produkcji i aparatury, kapitalnym zagadnieniem w naszym przemyśle sodowym jest przygotowanie kadr młodych fachowców sodowych, potrzebnych zarówno do istniejących fabryk, jak do mającej powstać fabryki. Jest to zagadnienie ważne, gdyż obecna liczba fachowców w przemyśle sodowym jest niewystarczająca.

VI. Wnioski końcowe

Przemysł sodowy polski posiada bardzo korzystne warunki rozwojowe, zarówno ze wzglę-

du na dostateczną ilość wysokowartościowych surowców, jak zapotrzebowanie rynku własnego i zagranicznego. Dopiero w Odrodzonej Polsce stworzone zostały warunki dla normalnego rozwoju tego przemysłu, d'awionego poprzednio przez kapitał zagraniczny. Produkcja sody wykazuje po wojnie stały wzrost, przekraczając poważnie poziom przedwojenny.

Summary:

A history of the development of soda industry in Poland is given, including its technical background and plans for future development.

Literatura

1. Schre'ib, Die Fabrikation der Soda nach dem Ammoniakverfahren, 1905.
2. Goldstejn, Proizwodstwo Kalcinirowannoj Sody, 1934.
3. Te-Pong Hou, Manufacture of Soda, 1942.
4. Shreve, The Chemical Process Industries, 1945.
5. Goldstejn, Blizajszyje zadaczi razwitja techniki sadowawo proizvodstwa, (Chemiczeskaja Promyszennost), 1946, nr. 5.
6. Kirk - Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 1, 1947.

Inwestycje w przemyśle sodowym

Mgr inż. E. Barwiński

Zupełnie odrębną grupę w ramach inwestycji w przemyśle nieorganicznym stanowią inwestycje w przemyśle sody. Pod względem rozmiaru przewyższają je jedynie inwestycje w przemyśle azotowym, będącym specjalną dużą grupą przemysłu nieorganicznego.

Urządzenia dla produkcji sody metodą amoniakalną (zwaną solvayowską) posiadają bardzo specjalny charakter, wynikający zarówno z technologicznego przebiegu produkcji oraz ilości produkowanych, jak i z pewnych aspektów ekonomicznej polityki przedwojennego monopolisty w tej dziedzinie, jakim był koncern Solvaya. Ten specjalny charakter urządzeń ma oczywiście decydujący wpływ na rodzaj inwestycji i ich rozmiar.

Produkcja sody pod względem swego rozmiaru oraz zapotrzebowania produktu zajmuje jedno z czołowych miejsc w przemyśle chemicznym. Standartową jednostką produkcyjną jest 300 ton sody amoniakalnej na dobę, gdyż wieloletnia praktyka wykazała, że aparaty destylacyjne i absorpcyjne o tej wydajności, instalowane przez Solvaya są gospodarczo najkorzystniejsze. Wielkości pozostałej aparatury, jak kolumny karbonizacyjne, piece wapienne, suszarnie do kalcynacji sody i inne, znormalizowane są w ten sposób, że wielokrotność ich zdolności produkcyjnej odpowiada cyfrze 300 ton dziennej produkcji. Produktem wytwarzanym jest w zasadzie kwaśny węglan sodowy, który dopiero w ostatnim stadium produkcji — w suszarniach kalcynacyjnych — przechodzi w sodę amoniakalną kalcynowaną. Aby zdać

sobie sprawę z wymagań jakie stawiamy aparaturze produkcyjnej, musimy uwzględnić fakt, że pracujemy tutaj stale w ciągu produkcyjnym z roztworami lub mieszaninami z wodą o dość dużym rozcieńczeniu, wobec czego musimy przepompowywać bądź transportować duże ilości cieczy.

Oprócz soli (doprowadzanej w formie nasyconej solanki) ilość surowców (kamienia wapiennego, koksu i węgla), potrzebnych na standartową jednostkę 300 ton, wynosi przeszło 700 ton dziennie. Dla inwestora więc kwestia zorganizowania dowozu, wyładowania, zamagazyňowania i rozprowadzenia do miejsc zużycia jest poważnym zagadnieniem.

W celu uniknięcia korozji ze strony składników reagujących aparaturę budujemy głównie z żeliwa, co wpływa na jej bardzo wysoką wagę — rzędu 10 ton na jednostkę produkcyjną.

Pod względem więc rozmiaru aparatury produkcyjnej i urządzeń transportowych, produkcja sody stawia inwestorowi wymagania. Koszty tej aparatury są najwyższe w przemyśle chemicznym.

Według przedwojennych danych solvayowskich koszty amortyzacji urządzeń stanowiły 22% kosztów produkcji. Tak wysoka cyfra amortyzacji jest bodaj zupełnie wyjątkowa w przemyśle w ogóle i świadczy o ogromnym wkładzie finansowym przy budowie fabryk sody.

Blizsze zapoznanie się z aparaturą do produkcji sody metodą Solvaya i krytyczne jej zanalizowanie nasuwa wątpliwości, czy nie możnaby

obniżyć kosztu aparatury, wprowadzając do niej pewne zmiany. Potwierdzenie tych wątpliwości daje nam rozpatrzenie wybitnie monopolistycznej polityki ekonomicznej koncernu Solvaya. Cena sprzedażna sody (r. 1939) utrzymywana była na poziomie ponad 207 zł za tonę, przy koszcie własnym z wszelkimi kosztami nakładowymi — 61 zł za tonę. Wydaje się więc niewątpliwym fakt, że kierownictwu koncernu nie zależało zupełnie na zmianach czy uproszczeniach aparatury, mogących obniżyć koszt jej amortyzacji. Przy tak olbrzymiej marży zarobkowej koszty te nie odgrywały żadnej roli, za wszystko z ogromną nadwyżką płaćli konsumenci. Sądzić raczej należy, że obniżenie kosztów aparatury byłoby sprzeczne z interesami koncernu, gdyż wysokie koszty inwestycji, zarówno jak tajemnica roztaczana wokół przebiegów produkcyjnych, odstraszały ewentualnych konkurentów.

Polityka ta była krańcowym przeciwieństwem polityki ekonomicznej w ustroju socjalistycznym, gdzie dąży się do uzyskania żądanych efektów przez najmniejsze nakłady i do osiągnięcia najniższych kosztów produkcji.

Po oswobodzeniu Polski od najeźdźców, czynniki miarodajne stanęły wobec bardzo trudnego zagadnienia zapewnienia gwałtownie wzrastającemu przemysłowi polskiemu odpowiedniej ilości sody. Ponadto — zarówno spadek udziału Niemiec w światowej produkcji sody, jak niezmiernie korzystne warunki surowcowe dla produkcji sody w Polsce — dawały nam możliwość zajęcia w tym względzie odpowiedniego miejsca na rynkach światowych, a więc nakazywały jak najszybszą rozbudowę fabryk sody, w celu zapewnienia sobie jak najszerszego zbytu. Te korzystne warunki produkcyjne, przy dużej wartości rynkowej sody, mogą wpłynąć na to, że produkt ten może stanowić dla nas bardzo poważne źródło dochodów w obrotach międzynarodowych i zapewnić dopływ dewiz koniecznych dla importu dóbr inwestycyjnych potrzebnych dla osiągnięcia pełnych możliwości produkcyjnych Polski.

Zakłady produkujące sodę znajdowały się w r. 1945 w nie lepszej sytuacji niż inne zakłady przemysłowe: poważne zniszczenia spowodowane działaniami wojennymi i dewastacją przez okupanta, braki surowcowe i materiałowe, i straty wśród załogi uniemożliwiały pracę. Dzięki ofiarnej pracy robotników i inżynierów

trudności zostały pokonane i w stosunkowo krótkim czasie osiągnięto produkcję najwyższą jaką można było uzyskać z istniejącej aparatury.

W stosunku do potrzeb jednak produkcja ta wyrażała się w bardzo niskich cyfrach. Braki aparatury nie pozwalały na dalszą zwiększoną produkcję. Zagadnienie inwestycji stało się więc niesłychanie palące.

Program inwestycji podzielono na dwa etapy:

- a) uzupełnienia aparatury, pozwalające przy najmniejszym nakładzie powiększyć możliwości produkcyjne w jak najkrótszym czasie,
- b) rozbudowa zasadnicza.

Uzupełnienia aparatury ograniczyły się do tego, aby usunąć najważniejsze „wąskie gardła” i dały w ciągu pierwszego okresu czasu zwiększyć produkcję o 30% sody dziennie.

Dalszą zwiększoną mogli dać już tylko znacznie poważniejsze inwestycje w szerszym zakresie.

Biorąc pod uwagę potrzeby wewnętrznego rynku oraz możliwości eksportowe ustalono, że — po zakończeniu pełnej rozbudowy — produkcja winna być potrojona.

Określony koszt rozbudowy w przeliczeniu na dolary wypadł poniżej danych przyjętych w Stanach Zjednoczonych.

Koszt ten mógłby się wydawać wysoki, ponieważ budowa nie obejmuje nowego zakładu lecz rozbudowę starych. Należy jednak uwzględnić, że rozbudowywane fabryki sody nigdy nie były projektowane dla tak wielkiej produkcji i, ściśle biorąc, rozbudowa jest właściwie budową nowych zakładów i to w sposób szczególnie utrudniony, wobec prowadzenia równolegle niezmiernie forsownej produkcji, a także wobec częstych konieczności wyburzenia starych budynków i fundamentów, czy usuwania resztek nieczynnej od dawna aparatury.

Założenia tak znacznej zwiększenia zdolności produkcyjnej powodowały poważne trudności już przy projektowaniu szczegółów rozbudowy. Bardzo trudnym zadaniem było stworzenie racjonalnie rozmieszczonego ciągu produkcyjnego, odpowiadającego potrzebom ruchomym. Konieczność nawiązania do istniejącej aparatury, przy braku miejsca i braku uwzględ-

nienia ewentualnej dalszej rozbudowy przy rozmieszczaniu starej aparatury, stwarzały dla projektanta szereg zagadek. Tylko dzięki bezprzykładowemu poświęceniu kierowników służb inwestycyjnych i personelu technicznego obu rozbudowywanych zakładów można było te zagadki rozwiązać. Praca ta miała charakter szturmowy: projektowano, zamawiano aparaturę, przygotowywano teren pod budowę i budowano — wszystko jednocześnie, biorąc poważnie konieczne szkice „jeszcze ciepłe” z biura technicznego. Inna grupa pracowników technicznych wzięła na siebie zadanie wywierania nacisku energicznymi monitami na kierowników zakładów przemysłu metalowego w celu uzyskania możliwie maksymalnego przyspieszenia dostaw. Dzięki tym wszystkim wysiłkom zdołano do chwili obecnej do tego stopnia rozbudować urządzenia, że zdolność produkcyjna Zakładów Sodowych została zwiększona o 50%, a nawet i o 100%.

Jednym z najpoważniejszych zagadnień do rozwiązania była sprawa zaopatrzenia fabryk sody w niezbędną energię cieplną i elektryczną. Produkcja sody wymaga stosunkowo dużo energii. Zużycie pary wynosi około dwóch ton na tonę sody, przyczem główne zapotrzebowanie pokrywane jest przy niskim ciśnieniu. Energię elektryczną uzyskuje się w turbozespołach, pracujących w zasadzie jako reduktory ciśnienia pary. Przez odpowiedni dobór ciśnień uzyskuje się ilość prądu potrzebną dla produkcji sody z ilości pary, wymaganej przez tę produkcję tak, że normalnie bilans parowo-elektryczny bywa zamknięty. Ponieważ ze wszystkich dostaw najdłuższe terminy przewidziane są na dostawy urządzeń energetycznych, warunkują one terminy zwiększenia produkcji.

W jednej z fabryk nie było możliwości omińnięcia tej trudności; rozwiązano ją częściowo przez zwiększenie poboru prądu z sieci okręgowej.

Inaczej było tam, gdzie zagadnienie to zostało rozwiązane w sposób zupełnie rewolucyjny. Dzięki współpracy ze Zjednoczeniem Energetycznym Okręgu i pobliską cukrownią, stworzono t. zw. bazę energetyczną, w skład której wchodzi urządzenia energetyczne Zakładów So-

dowych i Cukrowni oraz Zakłady Elektryczne. Prąd wytwarzany z pary dostarczanej przez Zakłady Sodowe i Cukrownię stosowany jest do produkcji sody, a w razie nadmiaru oddawany do sieci okręgowej. Ewentualne braki prądu ze swej strony pokrywa sieć okręgowa. Dzięki tej współpracy w rekordowo krótkim czasie i przy bardzo niskim nakładzie kosztów została zapewniona energia elektryczna Zakładom Sodowym.

Stworzenie Bazy Energetycznej, pierwszej tego rodzaju placówki w Polsce, jest najdobitniejszym przykładem korzyści, jakie daje nam upaństwowienie przemysłu i wprowadzenie gospodarki planowej, możliwej tylko w państwach demokracji ludowej. Nie do pomyślenia byłoby przeprowadzenie takiej współpracy w warunkach gospodarki kapitalistycznej.

Poza sprawą zapewnienia energii, drugą poważną trudnością było uzyskanie potrzebnych w ogromnych ilościach aparatów żeliwnych. Na tego rodzaju dostawy polski przemysł metalowy nie był przygotowany. Przy produkcji wielkich odlewów, odpornych na działanie ługów, napotymano na trudności. Trudności te zostały praktycznie prawie całkowicie pokonane dzięki ścisłej współpracy z Dyrekcją Ciężkiego Przemysłu Metalowego. Setki ton odlewów dla przemysłu sody Dyrekcja ta rozdzieliła między podległe sobie zakłady, dostarczyła instruktorów i nadzorców zakładom technicznie słabszym, wprowadziła konferencje okręgowe odlewników z udziałem przedstawicieli fabryk sody, na których omawiano obustronne doświadczenia i dyskutowano życzenia odbiorców. W rezultacie wykonanie odlewów usprawniono do tego stopnia, że okres pozornie beznadziejnych prób jest już poza nami i otrzymujemy zupełnie zadowalające odlewy. Jest to jeszcze jeden z wielu dowodów do czego można dojść w ramach jednolitej gospodarki państwowej.

Zagadnieniem o wielkim znaczeniu, rozwiązanie którego nadal jeszcze napotyka na poważne trudności, jest należyte skoordynowanie terminów dostaw wszystkich elementów aparatury, koniecznych do uruchomienia dalszych etapów zwiększonej produkcji. Opóźnienie do-

stawy jednego, często pozornie małego elementu nie pozwala nieraz na podjęcie większej produkcji, dla której inne urządzenia są gotowe. Wspomniane powyżej wypadki często zaskakują inwestora, ponieważ wobec braku dostatecznej ilości personelu technicznego — stałe śledzenie i dopilnowywanie wykonywania u dostawców poszczególnych części aparatury jest praktycznie niewykonalne.

Poza tym, jak wyżej zaznaczono, zasadniczym elementem aparatury sodowej jest element przeznaczony dla produkcji 300 ton dziennie, inne elementy w odpowiedniej wielokrotności odpowiadają tej cyfrze. Stwarza to komplikacje dodatkowe w wymaganiach aparatury rezerwowej, szczególnie trudne do usunięcia przy trudności zharmonizowania terminów dostaw. Nieuniknionym skutkiem tego są czasem duże nakłady finansowe, których efekt nie od razu występuje.

Szczególnie charakterystyczną cechą inwestycji w fabrykach sody są duże nakłady na urządzenia energetyczne i pomocnicze. Zagadnienie pary i prądu zostało już omówione. Ilość wody potrzebnej do produkcji wynosi około 100 m³ na tonę sody. Jeśli weźmiemy pod uwagę, że zaopatrzenie w wodę musi być rozwiązane inwestycyjnie na pełną przewidzianą produkcję, zrozumiałe jest, że urządzenia dla dostarczania tak wielkich ilości wody pochłaniają ogromne sumy. Równie wielkie sumy pochłaniają urządzenia przeładunkowo-transportowe dla surowców, stosowanych przy wyrobie sody w wielkich ilościach. Sytuacja jest tym gorsza, że z powodu braku miejsca nie można rozplanować terenów pod zakłady i urządzenia przeładunkowe w sposób najdogodniejszy, gdyż warunki terenowe i ruchowe narzucają rozwiązania wymagające większych wkładów, niż te, które byłyby konieczne, gdyby fabryka była od początku celowo rozplanowana.

Poruszone tutaj trudności i zagadnienia, stanowiące tylko część najbardziej charakterystyczną, zostały już rozwiązane, albo są w końcowym stadium rozwiązywania. Rozbudowa, prowadzona z wytrwałym dążeniem do przezwyciężenia wszelkich trudności, postępuje naprzód i rok każdy przynosi nowe zwiększenie produk-

cji sody. Pomimo wszystko wciąż jeszcze jest to za mało dla zaspokojenia potrzeb przemysłu, rozwijającego się w niezmiernie szybkim tempie.

Ponieważ, przy tak dużych jednostkach produkcyjnych i wysiłku skoncentrowanym na uzyskaniu jak najszybszego zwiększenia produkcji, wprowadzanie zasadniczych zmian uznano za zbyt ryzykowne, rozbudowa w zasadzie odbywa się w oparciu o wzory dotychczasowe. Jeśli zmiany wprowadzono, np. zastosowano turbosprężarki zamiast kompresorów mokrych o ogromnych rozmiarach, to zrobiono to dlatego, że nie można było liczyć na otrzymanie kompresorów dawnego typu, a brak miejsca w istniejących zakładach też nie pozwalał na umieszczenie maszyn tych rozmiarów. Poza tym ryzyko tej zmiany jest nieduże, gdyż turbosprężarki były już uprzednio stosowane przy wyrobie sody w niektórych zakładach na zachodzie.

Zagadnienie zbadania możliwości wprowadzenia zmian w aparaturze do produkcji sody w kierunku jej usprawnienia i zmniejszenia jej kosztu nie zostało dotąd rozwiązane ostatecznie. Prace nad tym muszą zająć sporo czasu, ewentualne zmiany można będzie wprowadzać po ich sprawdzeniu w skali półtechnicznej lub technicznej w mniejszych rozmiarach tak, aby można je zastosować gdy zajdzie potrzeba wymiany na nowe obecnie stosowanych aparatów.

Założenia, jakie przed trzema laty przyjęto odnośnie rozbudowy fabryk sody okazują się obecnie niewystarczające. W planie 6-letnim przewiduje się budowę nowej fabryki sody. Projekty i urządzenia tej fabryki otrzymujemy ze Związku Radzieckiego w ramach pomocy udzielanej przez Związek Radziecki Polsce Ludowej. Prace wstępne są już w pełnym toku i budowa zostanie zakończona przed upływem okresu sześcioletniego.

Summary:

The conditions and the possibilities for the enlargement of the existing soda plants in Poland are considered. Some investment problems are discussed on the technical and organization base.

Zagadnienie rozbudowy produkcji chloru

Inż. T. Borucki

Wstęp.

Początki produkcji chloru na ziemiach Polski sięgają ostatnich lat ubiegłego wieku, kiedy to w Zagłębiu Dąbrowskim powstała pierwsza fabryka, produkująca chlorek bielący w oparciu o elektrolizę chlorku sodu. Produkcja ta początkowo nieznaczna, lecz stale wzrastająca, osiągnęła w roku 1930 poziom około 1.500 ton rocznie; dopiero uruchomienie elektrolizy soli kamiennej w Mościcach i elektrolizy chlorku potasu w fabryce „Azot” zwiększyło możliwości produkcji do około 4.000 ton chloru rocznie. Ta zdolność produkcyjna nie uległa zmianie do chwili wybuchu drugiej wojny światowej. W wyniku okupacji wszystkie fabryki doznały znacznej dewastacji lub uległy całkowitemu zniszczeniu, tak że w 1945 r. zdolność produkcyjna wynosiła zaledwie około 1.000 ton chloru rocznie. Stopniowa odbudowa tych fabryk umożliwiła w ciągu 3 ubiegłych lat osiągnięcie przedwojennego poziomu produkcji.

Rozwój przemysłu chlorowego w Polsce był i jest dotychczas prawie wyłącznie uzależniony od stopnia zapotrzebowania na środki bielące dla przemysłu włókienniczego, celulozowego oraz papierniczego; nieznaczne ilości chloru zużywa się do dezynfekcji wody, oraz do produkcji tri i chlorobenzenu.

Oczywiście, w tych warunkach produkcja ta nie wykazywała szybkiego wzrostu. Dopiero rozwijająca się produkcja związków organicznych, mas plastycznych itp. dała w krajach uprzemysłowionych bodziec do gwałtownego wzrostu wytwórczości chloru. W chwili wybuchu drugiej wojny produkcja światowa przekroczyła poważnie 1 milion ton rocznie, a w okresie wojny doznała dalszej rozbudowy. Dopiero w świetle tych cyfr możemy zdać sobie sprawę, jak daleko w tyle pozostaliśmy w rozwoju przemysłu chemicznego w stosunku do poziomu produkcji światowej, gdyż zużycie chloru może być w pewnym stopniu miarą porównawczą dla poziomu wytwórczości chemicznej, a zwłaszcza wielkiej syntezy organicznej.

Perspektywy rozbudowy.

Plan 6-letni przewiduje znaczny wzrost zapotrzebowania na chlor w związku z planowaną rozbudową przemysłu organicznego. Zarów-

no rozbudowa fabryk barwników, jak również mas plastycznych i związana z nią konieczność produkcji poważnych ilości chlorobenzenu, kwasu chlorooctowego, trójkhloretylenu, chlorku winylu itp. zmuszają do zajęcia się sprawą budowy nowych fabryk chloru. Konsumentem poważnych ilości chloru staje się również przemysł wytwarzający środki owadobójcze i grzybobójcze, jak DDT, DD i inne, z których większość stanowią chloropochodne związków organicznych. Nie bez wpływu na wzrost zapotrzebowania będzie również zwiększenie produkcji włókienniczej, papierniczej i celulozy.

Polska posiada doskonałe warunki dla taniej produkcji chloru na wielką skalę. Zarówno bogate zasoby soli kamiennej jak i możliwość produkcji taniej energii elektrycznej, są tymi elementami, które stwarzają zdrowe podstawy dla rozwoju tego przemysłu.

Omówienie metod produkcji.

Techniczna elektroliza chlorków metali alkalicznych posiada już pięćdziesięcioletnią przeszłość. W żadnej chyba dziedzinie elektrochemii technicznej nie stworzono tyle typów elektrolizerów, jak w zakresie elektrolizy chlorków sodu i potasu. Jednak zaledwie nieliczne z nich znalazły zastosowanie w przemyśle na wielką skalę.

Nie ulega wątpliwości, że naturalne warunki pracy elektrolizera najlepiej zachowane są w elektrolizerach z diafragmą poziomą, w których roztwór soli, dopływając z góry do przestrzeni anodowej, gdzie wydziela się chlor, przechodzi następnie do przestrzeni katodowej, gdzie wydziela się wodór i tworzy wodorotlenek sodu lub potasu. Wzrost stężenia NaOH powoduje wzrost ciężaru właściwego elektrolitu, który odpływa z dna elektrolizera. Jeżeli szybkość przepływu elektrolitu stoi w odpowiednim stosunku do szybkości wędrówki jonów OH^- , to przy właściwie dobranej przepuszczalności diafragmy, powstają warunki, w których osiąga się rozkład chlorku sodu lub potasu z wydajnością prądu dochodzącą do 97%. Tak idealne warunki pracy w elektrolizerze z diafragmą pionową nigdy prawie nie mogą być osiągnięte, gdyż ciśnienie hydrostatyczne cieczy na diafragmę na różnych głębokościach jest róż-

ne, co powoduje, że w górnej części przechodzi mniej elektrolitu niż w dolnej części diafragmy, a to powoduje, że stosunek gęstości prądu do ilości elektrolitu jest różny na różnych głębokościach. Istnieje wiele konstrukcji, które starają się usunąć tę wadę, jednak w każdym wypadku pozostaje jeszcze druga wada, a mianowicie to, że diafragma pionowa zawsze wystawiona jest na działanie słabo kwaśnego anolitu, przez co zużycie jej jest o wiele większe niż poziomej, która przy odpowiednim prowadzeniu elektrolizy pracuje w środowisku lekko alkalicznym, w którym azbest (stosowany głównie na diafragmy) jest o wiele odporniejszy.

Wadą poziomych elektrolizerów jest jednak to, że potrzebują one znacznie więcej miejsca niż pionowe.

Dla oceny jednak typów elektrolizerów nie wystarcza uwzględnienie jedynie wydajności prądu, nie decyduje mniejsza powierzchnia potrzebna na ich ustawienie, czy nawet koszt zakupu i koszt eksploatacji.

Dla fabryk, które nie mają zapewnionej ciągłości produkcji chloru, ważne jest również, aby elektrolizery można było w dowolnym czasie unieruchomić bez uszkodzenia diafragmy.

Najtańsze są elektrolizery z diafragmą pionową (Towsend, Gibbs, Krebs, Cita itp.), gdyż tutaj anoda pracuje całą powierzchnią zanurzoną w elektrolicie; zużycie jednak zarówno anod jak diafragm jest tutaj większe niż w elektrolizerach z diafragmą poziomą (Billiter).

Te ostatnie wymagają większej powierzchni hali roboczej o około 20%. Najdroższe są elektrolizery rtęciowe z powodu dużych ilości potrzebnej rtęci, wymagają jednak najmniej obsługi.

Dużą rolę odgrywa również napięcie robocze elektrolizera, które przy rtęciowych jest wyższe. Natomiast elektroliza rtęciowa daje lugu sodowy wolny od NaCl, co w stosunku do ilości ok. 2,5 — 3% NaCl w lugu, otrzymywanym w elektrolizerach z diafragmą daje znaczną przewagę elektrolizerom rtęciowym. Wyższe zużycie energii elektrycznej w tej metodzie znajduje w dużym stopniu wyrównanie w wyższym stężeniu NaOH (450 gr/l — 750 gr/l), co powoduje uproszczenie aparatury do stężania lugu, gdyż zagęszczenie go w wyparce staje się zbędne. Pozwala to na zaoszczędzenie około 5.000 kg pary na 1 t NaOH, a zatem na całko-

wite wyrównanie zwiększonego zużycia energii elektrycznej.

Te przyczyny spowodowały, że o ile bezpośrednio po pierwszej wojnie światowej budowano głównie elektrolizery diafragmowe, to w latach 1930 — 1945 większość fabryk dawała pierwszeństwo elektrolizie rtęciowej, a nawet wiele starych fabryk usuwało elektrolizery diafragmowe i zastępowało je rtęciowymi.

Główną przyczyną tej zmiany było żądanie rynku, aby NaOH posiadał dużą czystość. W międzyczasie przemysł sztucznego jedwabiu rozrastał się bardzo szybko, a wraz z tym rosło zapotrzebowanie na sodę kaustyczną całkowicie wolną od chlorku sodu, którego to zapotrzebowania nie mogły pokryć fabryki posiadające elektrolizery diafragmowe.

W ten sposób elektroliza rtęciowa zajęła dominujące miejsce w wytwórczości chloru, gdyż pozwalała otrzymywać czyste i stężone roztwory NaOH.

Chlor i NaOH względnie KOH w wyniku elektrolizy chlorku Na i K powstają w stosunkach ściśle stechiometrycznych, niemożliwym więc jest zmieniać dowolnie wielkości produkcji jednego tylko produktu. Wobec braku zapotrzebowania na chlor, pierwotnie poziom produkcji NaOH metodą elektrolityczną był niewielki, większość sody kaustycznej otrzymywano i otrzymuje się tanio przez kaustyfikację sody amoniakalnej. Ostatnio synteza organiczna potrzebuje tak znacznych ilości chloru, że impas w jakim znajdował się długie lata przemysł chlorowy został przełamany. Wodór, który powstaje jako produkt uboczny jeszcze obecnie jest w wielu wypadkach marnowany. Otrzymywanie syntetycznego HCl z wodoru i chloru metodą kontaktową np. metodą Krebsa, zużytkowanie go do procesów katalitycznego uwodarniania umożliwia dalsze potaniecie głównych produktów: chloru i lugu sodowego.

Planowanie rozbudowy.

Przemysł chlorowy stoi w przededniu rozbudowy. Należy powziąć decyzję, jak rozbudowa ta ma się odbywać: czy drogą powiększania zdolności produkcyjnej istniejących zakładów, czy też przez budowę nowej dużej fabryki chloru. Wydaje się, że ta druga droga jest słuszna. Nowa fabryka chloru powinna być oparta o metodę rtęciową, gdyż ta jedynie pozwoli na wyprodukowanie lugu sodowego względnie so-

dy kaustycznej wolnej od NaCl. Już obecnie produkcja sztucznego jedwabiu, dla której czystość NaOH posiada zasadnicze znaczenie, zużywa poważne ilości sody kaustycznej, jednak czystość jej niezupełnie odpowiada stawianym warunkom technicznym. Metoda rtęciowa elektrolizy soli rozwiąże całkowicie to zagadnienie. Stare fabryki chloru posiadają elektrolizery Siemens — Billitera, a więc częściowe wykorzystanie istniejących urządzeń dla nowej elektrolizy rtęciowej nie wchodzi w rachubę.

Dlatego należy planować rozbudowę produk-

cji chloru zupełnie niezależnie od istniejących fabryk chloru, jako jednostkę produkcyjną rzędu co najmniej 20 — 30 ton chloru dziennie w powiązaniu z planowaną budową instalacji produkcyjnych na chloropochodne organiczne. Fabrykę chloru należy projektować tak, aby znaczne powiększenie produkcji w razie potrzeby nie przedstawiało trudności.

Summary:

Planning of the increase of the chlorine production and the methods applied are presented.

Opanowywanie silnych wpływów chloru w trudnych warunkach

Inż. A. Zieliński i B. Pęksiński

Na terenie jednej z fabryk znajdują się magazyny chloru, które wskutek braku racjonalnej konserwacji w okresie przejściowym bezpośrednio po wojnie stały się przyczyną poważnego zagrożenia okolicy i zmusiły personel fabryczny do rozwinięcia znacznej ofiarności, pomysowości i inicjatywy przy opanowywaniu długiej serii niebezpiecznych wpływów.

Doświadczenie zdobyte w czasie akcji ratowniczej przedstawiać może pewną wartość do wykorzystania w razie podobnych wypadków w innych zakładach.

1. Sytuacja w 1946 roku.

Na terenie jednej fabryki po objęciu jej przez polskie władze przemysłowe znajdowały się liczne naziemne i podziemne magazyny, zawierające zbiorniki puste lub wypełnione chemicziami, których skład chemiczny można było poznawać dopiero na drodze analizy.

Planów i akt nie przejęliśmy, napisów prawie nie było. Wśród tych magazynów wyróżniał się podziemny magazyn w bunkrze betonowym, którego drzwi żelazne zostały, jeszcze przed przejściem fabryki przez władze polskie, przywalone warstwą ziemi dla utrudnienia wydobywania się chloru nazewnątrż.

Rzecz prosta, że był to półśrodek nie do utrzymania na czas dłuższy. Już w lecie 1946 r. chlor ulatniał się w ilościach trudnych do wytrzymania w całej okolicy. Akcja zapobiegawcza uniemożliwiona była wówczas brakiem aparatów tlenowych oraz dostatecznego dopływu energii elektrycznej do sieci fabrycznej. Zale-

dwie wiosną 1946 r. zdołano usunąć z tego magazynu kilkaset żelaznych butli z rtęcią, zmagazynowanych tam przez Niemców, przy czym zorientowano się, że bunkier ma wiele komór, każda zawierająca po 1 zbiorniku żelaznym z chlorem, oraz komory pomocnicze, zaopatrzone w wentylatory, sprężarki i inne urządzenia.

Pierwsze fachowe badanie magazynów przeprowadzili w październiku 1946 r. inżynierowie. Po zbadaniu okazało się przede wszystkim, że betonowa posadzka magazynu pokryta jest około dwucentymetrową warstwą błota, nasyconego chlorem, działającego niszcząco na obuwie i ubranie.

Zbiorniki wykazywały stan stosunkowo dobry, natomiast króćce ich, zawory i rurociągi pozbawione już były farby ochronnej, a mokra i zakwaszona rdza odpadała z nich grubymi płatami. Manometry silnie skorodowane, aparatura alarmowa i oświetlenie zniszczone zupełnie. Wentylatory, sprężarki i silniki do nich — skorodowane i nie nadające się do szybkiego uruchomienia. Komora z urządzeniami pomocniczymi zalana do poziomu kilkudziesięciu centymetrów gryzącą cieczą.

Późniejsze bliższe badania wykazały, że był to silny ług sodowy, używany przez Niemców do neutralizacji oparów chlorowych.

W chwili otwarcia magazynu z żadnego zbiornika gaz się już nie ulatniał, natomiast sączył się dość wyraźnie z przewodów w komorze sprężarek. Jak potem stwierdzono — ulatnianie się chloru w lecie 1946 r. doprowadziło do całkowitego opróżnienia 2 zbiorników.

2. Prace wstępne w zimie 1946/47 r.

Dla usunięcia błota i osuszenia magazynu wysypano całą posadzkę mieszaniną piasku i sypkiego wapna. Przyspieszyło to oczyszczenie atmosfery z chloru, usunęło znaczną część wilgoci i, po wyniesieniu rozsypanej mieszanki, umożliwiło osuszenie i oczyszczenie posadzki. Operację tę powtórzono później jeszcze parokrotnie. Ustawiono prowizoryczny wentylator odśrodkowy, na razie nazewnątrz magazynu, wpuszczając przewód ssący do środka.

Wyczerpano przy pomocy pomp, wiader i wreszcie usuwania piaskiem rozlany ług z posadzki komory pomocniczej. Założono nowy przewód dla odbioru gazowego chloru i rozpoczęto odbiór gazu na zaimprowizowane zużycie produkcyjne (podchloryn sodowy, chlorek siarki, chlorek siarczyny).

Rozpoczęto czyszczenie zbiorników i przygotowywanie ich do remontów oraz zakładanie oświetlenia. Prace te trwały mniej więcej do wiosny 1947 r., kiedy nastąpiły wypadki o rozmiarach nieledwie katastrofalnych.

3. Upływy chloru w r. 1947 i ich opanowywanie.

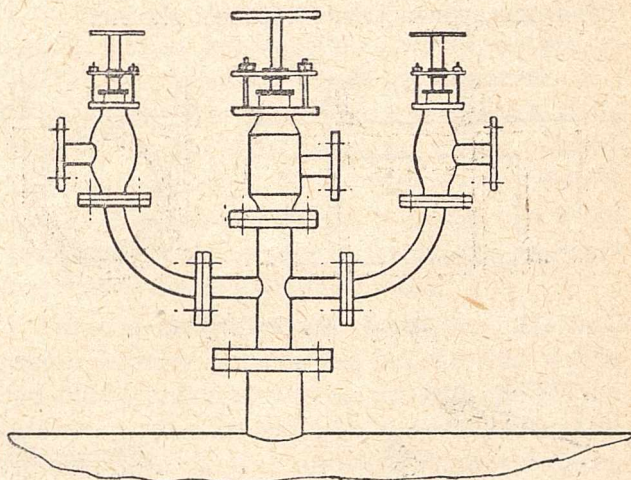
Pierwotna opinia rzeczoznawców, że w zbiornikach jest tylko nieznaczna ilość chloru, okazała się błędna. Okazuje się, że w tego rodzaju zbiornikach opukiwanie nie pozwala określić, nawet w przybliżeniu, zawartości.

Ze względu na trudności techniczne (powstające w pierwszym okresie) prace porządkowe przewlekły się poza zimę. Na jesieni i w zimie wewnątrz magazynu było cieplejsze niż otoczenie i woda się w nim nie skraplała. Z nadejściem wiosny zaczęło się skraplanie wilgoci na ścianach nie pomalowanych jeszcze wówczas zbiorników, króćców i rur, co gwałtownie przyspieszyło korozję.

Ponieważ wszystkie zawory były dokładnie dokręcone, a starych przewodów nie używaliśmy, korozja ich nie miała już żadnego znaczenia. Natomiast bardzo groźna w skutkach okazała się korozja króćców między zbiornikami a zaworami. Na szczęście same zbiorniki były jeszcze na tyle dobrze pokryte farbą, że nie zdarzył się ani jeden wypadek przeżarcia ściany zbiornika.

Króćce na zbiornikach były rozwidlone jak na rysunku. Korozja postępowała najczęściej na zewnętrznym łuku kolana, ale zdarzała się też

parokrotnie na bocznej jego ścianie, a dwa razy w samym szwie przy kolnierzu.



Rys. 1. Zawory na zbiorniku.

Przeżarcie ścianki objawiło się lekkim sykiem i zapachem uchodzącego gazu. Zauważone natychmiast, dawało się opanować szybko, bez szkody dla zdrowia ratującego w dobrej masce gazowej (bez aparatów tlenowych).

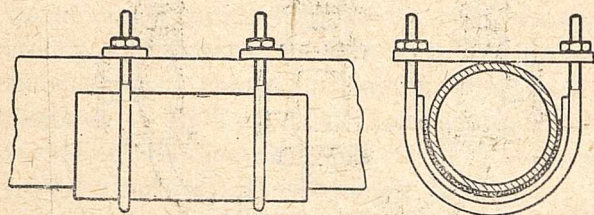
Jednakże skutek działania wilgoci i chloru otwór początkowo maleńki, jak od ułucia igły, otaczał się warstwą chlorku żelazowego, która z kolei wysycala się wilgocią i przyspieszała dalszą korozję tak, że normalnie już po 2 godzinach dostęp bez aparatu tlenowego był niemożliwy, a po kilkunastu godzinach (z powodu przerw w dopływie prądu zdarzyło się kilka razy, że akcja ratownicza przedłużyła się do kilkunastu godzin), gaz wydobywał się z silnym gwizdem przez otwór o średnicy 1 — 2 cm.

Jeżeli króciec miał połączenie z przewodem sięgającym dna zbiornika — przez otwór wydobywał się chlor ciekły, osiadający w formie seledynowego śniegu.

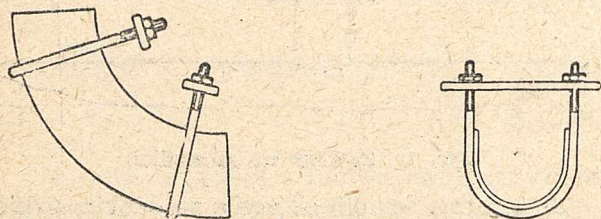
W łatwiejszych wypadkach opanowanie upływu chloru polegało na dobraniu z zapasu gotowych opasek odpowiedniej sztuki, położeniu podkładki ze sprężystej masy chlorowinylovej i silnym dokręcaniu śrubami.

Opaska składała się z korytka wyciętego z odpowiedniej rury żelaznej, do którego przyspawane były 2 śruby wygięte w kształcie „U” z odpowiednimi nakładkami i nakrętkami. Ze względu na ciężkie warunki pracy w chlorze i pod ziemią — śruby muszą być starannie wykonane, zupełnie równoległe, z dobrze dobranymi nakrętkami, nakładki zaś bardzo luźno wchodzące na śruby.

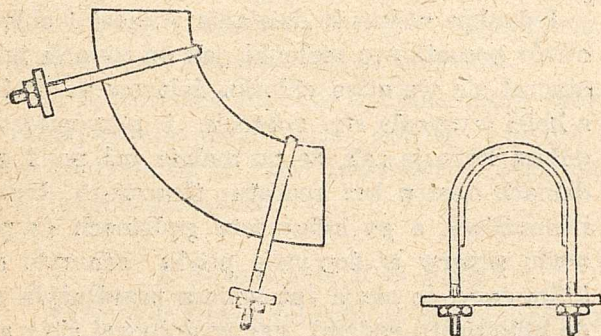
Mieliśmy zazwyczaj odpowiedni zapas wszelkich odmian gotowych opasek na wszystkie wymiary rur, proste i kolana, krzywizny zewnętrzne, wewnętrzne, boczne i skośne.



Rys. 2. Opaska prosta.



Rys. 3. Opaska łukowa zewnętrzna.

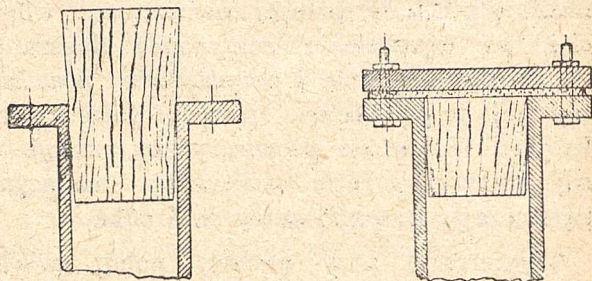


Rys. 4. Opaska łukowa wewnętrzna.

Podkładka z chlorowinyłowej masy sprężystej spełniała dobrze swoje zadanie przy chlorze gazowym. Wytrzymała od 3 tygodni do 2 miesięcy, a zatem przez czas pozwalający na opróżnienie zbiornika z chloru. Lepsza była od kwasoodpornej odmiany klingerytu (Säure Gat - Platte) i od ołowiu, jako więcej sprężysta i nie wymagająca tak silnego dociskania do chropowatej powierzchni skorodowanej rury, co mogłoby spowodować zgniecenie rury i pogorszenie wypadku.

Podkładka chlorowinyłowa nie dawała się jednak skutecznie zastosować w wypadku upływu chloru ciekłego. Chlor ciekły zamrażał ją bowiem, przez co stawała się sztywna, a ostry strumień cieczy zniekształcał ją w chwili pierw-

szego zetknięcia, przez co uniemożliwiał docisnięcie do rury. W takich wypadkach stosowaliśmy podkładkę z miękkiego ołowiu.



Rys. 5. Zaświecenie po zerwaniu kołnierza.

Dwa razy zdarzył się wypadek upływu chloru gazowego na szwie przy kołnierzu. W tym wypadku uszczelnienie opaską śrubową zastosować się nie daje. Zastosowano wówczas ryzykowne, ale radykalne rozwiązanie — przecięto śruby kołnierza pomiędzy miejscem uszkodzenia a zbiornikiem, oderwano kołnierz (przyklejona do kołnierza uszczelka trzyma się mocno i oderwać ją trzeba znacznym wysiłkiem), otwór zabito przygotowanym zastruganym kołkiem drewnianym, poczem kolek ścięto piłką równo z kołnierzem i założono ślepy kołnierz z uszczelnieniem z kwasoodpornego klingerytu (Säure — Gat — Platte), którego wytrzymałość na chlor jest bardzo wysoka (wytrzymuje latami). Zaznaczam, że kolek wytrzymuje najwyżej parę godzin, poczem ulega działaniu chloru.

Co należy zrobić w analogicznym wypadku upływu chloru ciekłego przez szew przy kołnierzu — trudno powiedzieć, gdyż na szczęście takiego wypadku nie było w naszej fabryce. W żadnym razie nie zalecałbym zrywania kołnierza, bo silny strumień chloru ciekłego nie dałby się opanować.

Jeśli zbiornik jest przyłączony do sieci rurociągów — to raczej należałoby przelać zawartość do innego zbiornika mimo jednoczesnego upływu.

Zwracam uwagę, że w atmosferze chloru nie można zbliżać się do żelaza z ogniem. Mieliśmy wypadek na przewodzie produkcyjnym, że po spawaniu rury za wcześnie puszczone do niej chlor i rura niedostatecznie wystudzona zapaliła się płomieniem, a zanim zamknięto zawór — spaliła się zupełnie na przestrzeni 90 cm.

4. Drużyny ratownicze i ich wyposażenie.

Drużyna ratownicza składała się z dowódcy i czterech ludzi (w żadnym zaś razie nie może pracować mniej niż 3). Zasadą też było, że dowódcą był inżynier, technik lub mistrz. Na zewnątrz czekała także drużyna rezerwowa.

W pierwszej godzinie wystarczyły zwykle dobre maski gazowe i nie trzeba było stosować innych środków ostrożności. Jeśli jednak stężenie chloru nie pozwala na dojście do miejsca wypadku w masce, albo już widać jego zielony kolor — drużyna ratownicza musi pracować w aparatach tlenowych.

Tak silne stężenie chloru działa już parząco na naskórek. Dla ograniczenia działania chloru na naskórek stosowaliśmy impregnowane ubrania typu przeciwiwiperytowego, kaptury i gumowe buty. W ostateczności można zejść do chloru w ubraniu drelichowym, ale nie w wełnianym. Wełna reaguje bardzo gwałtownie z chlorem stężonym. Był wypadek silnego poparzenia miejsc owłosionych przy zejściu na krótką chwilę do chloru w wełnianych kąpielówkach pod ubiorem ochronnym. Ubranie drelichowe i bieleźna ulegają po jednorazowej akcji zupełnie prawie zniszczeniu. Najlepsze nawet ubranie ochronne nie zabezpiecza od oparzeń. Z wielu względów wskazane byłoby stosowanie elastycznych spodenek gumowych kroju kąpielowego.

Stosowane często przy tego rodzaju akcjach wazelinowanie ciała nie jest prawidłowe. Wazelina, zwłaszcza grubo nałożona chroni bowiem przed oparzeniem w pierwszym momencie, mechanicznie zatrzymuje dostęp chloru, ale rozmiękcza naskórek i ułatwia późniejsze głębokie przeziąkanie chloru.

Należy nareszcie zwrócić uwagę na zatkanie uszu tamponami waty (ze względu na możliwość poparzenia bębienka). W ogóle stopień oparzenia bardzo zależy od indywidualnej wytrzymałości ratującego i stopnia pocenia się.

Prócz narzędzi i przyrządów potrzebnych do samej pracy przy uszkodzeniu, drużyna ratownicza winna być zaopatrzona w dobre latarki elektryczne (najlepiej kopalniane akumulatorowe), aby zapewnić indywidualne oświetlenie dla opuszczenia podziemia w wypadku zgaśnięcia światła w magazynie. Przy tego rodzaju latarkach pracować jednak nie można, ponieważ dają zbyt mało światła w zielonej atmosferze chloru.

Do akcji ratowniczej należy dobierać ludzi odważnych, zdyscyplinowanych, o wysokim poczuciu odpowiedzialności, o jasnej decyzji, nie tracących głowy w razie trudności, nie ulegających panice, koleżeńskich i wytrzymałych na ból, ale bezwarunkowo mało się pocących.

Ratownik nie posiadający tych zalet, może nie wytrzymać potrzebnego nieraz okresu 1/2-godzinnego w zielonej atmosferze chloru, który jednocześnie grzeje, a potem boleśnie parzy całe ciało, a przede wszystkim miejsca najwrażliwsze i najdelikatniejsze.

Całością akcji kierować powinien doświadczony inżynier, wyposażony na ten czas w prawa dyrektorskie na terenie fabryki. Nawet dyrektor, jeżeli sam nie jest kierownikiem akcji, winien tylko za jego aprobatą wydawać zarządzenia, a zwłaszcza komunikaty dla władz wojskowych i cywilnej administracji ogólnej.

Nieodpowiedzialne bowiem i nieskoordynowane z akcją ratunkową komunikaty mogą wywołać panikę w okolicy, bardzo szkodliwą dla ogólnego bezpieczeństwa.

5. Zabezpieczenie okolicy.

Ciągłe usuwanie wentylatorami uchodzącego chloru nie jest zazwyczaj niebezpieczne dla okolicy. Gdyby z jakichkolwiek powodów w podziemnym magazynie w czasie upływu chloru stanęły na dłuższy czas wentylatory i zebrał się tam chlor w większych ilościach — przyjęliśmy za zasadę, aby (nie posiadając jeszcze urządzeń absorpcyjnych do pochłaniania chloru z oparów) — nie wentylować magazynu w nocy. Chodziło o to, aby wyrzucona, a trudna do skontrolowania fala chloru nie wywołała paniki w okolicy.

Uruchomienie wentylatorów po przerwie zaczęliśmy w takich wypadkach rano, starannie dawkując ilość chloru w atmosferze przez zatrzymywanie co parę minut wentylatora. Wyłot wentylatorów obsypywaliśmy kopcem z wapna (kilka ton) co trochę łagodziło stężenie chloru.

W jednym wypadku nie uniknęliśmy jednak konieczności wydania w jednej z okolicznych wiosek masek gazowych dla mężczyzn i ewakuacji kobiet i dzieci.

W każdym wypadku stosowaliśmy patrolowanie na rowerach w kierunku fali chlorowej, aby zorientować się czy jej stężenie jest możliwe do wytrzymania dla ludności okolicznej.

6. Zakończenie akcji.

Drużyna ratownicza po wyjściu z chloru musi być natychmiast odprowadzona do miejsca o czystej atmosferze i tam całkowicie rozebrana. Rozbierać należy począwszy od ubrania, o skończywszy na aparacie tlenowym. Odwrotna kolejność spowodować może zatrucie chlorem ukrytym w fałdach ubrania.

Natychmiast potem, przed wystąpieniem pierwszych objawów oparzenia należy ludzi wykąpać, zmyć ciało 1% roztworem tiosiarczanu sodowego, następnie wodą z mydłem i oddać w ręce lekarza.

Opis objawów toksykologicznych nie leży w ramach tego artykułu.

7. Zabezpieczenie techniczne przed upływem.

Zbiorniki chloru powinny być co 2 lata opróżniane z chloru, poddawane oględzinom, ciśnieniowej próbie wodnej, remontowi zaworów, wymianie uszczeltek.

Przed zamknięciem muszą być dokładnie wysuszone. Suchy chlor nie koroduje suchego żelaza.

Powierzchnia zewnętrzna zbiorników po wysuszeniu i wyszczotkowaniu, powinna być starannie pomalowana minią, a następnie lakierem asfaltowym.

Pomieszczenia magazynowe muszą być niezawodnie i dobrze wentylowane i odwodnione.

Opary powinny być pochłaniane, np. przez ług sodowy. W stosunku do instalacji niemieckich wprowadziliśmy tę inowację, że zapewniliśmy sobie możliwość włączania wentylatorów z zewnątrz magazynu.

S u m m a r y:

The difficulties and the means for limiting the chlorine leakages from the old post German tanks are described. The way carrying the sanitary protection is discussed.

Litopon – ważny produkt eksportowy Przemysłu Nieorganicznego

Mgr M. Gwizdała

Z pośród kilku produktów eksportowych jak anilina, p- i o-toluidyna, nitrobenzen i przyspieszacze, największą pozycję zajmuje litopon.

Litopon jest to biała, nietrująca farba, która dzisiaj znajduje szerokie zastosowanie. Wynalezienie jej przypada na rok mniej więcej 1850, produkcję na skalę fabryczną rozpoczęto w 1877 r. W krótkim czasie z małych załączków powstał przemysł o dużym znaczeniu, który nadal szybko się rozwija.

Pod koniec XVIII wieku był wynaleziony siarczek cynku, ale ponieważ w skład jego wchodziła siarka, mógł mieć zastosowanie jako farba wodna. Dopiero Francuz Leclair uczynił go zdatnym do szerokiego stosowania przez zastąpienie pokostu ołowianego, pokostem manganowym.

W międzyczasie Francuz Kuhlmann w Lille wytworzył siarczan baru, który w handlu nosił nazwę blanc-fixu.

Kuhlmann chciał blanc-fixem zastąpić biel ołowianą, niestety jednak siarczan baru znalazł zastosowanie tylko do farb wodnych i w przemyśle papierniczym, z powodu słabej siły krycia i barwienia.

Farbę mieszaną składającą się z siarczku cynku i siarczanu baru, zrobił po raz pierwszy G. F. de Douhet. Usiłował on mianowicie zrobić farbę użytkową z blanc-fixu przez wyprażenie go i zarobienie z olejem. Nie otrzymując dobrych wyników, poszedł o krok dalej i przy wytrącaniu blanc-fixu z siarczku barowego dodawał siarczanu cynku; powstała farba, która po wyprażeniu znakomicie nadawała się do użytku, i którą wynalazca nazywał wysmienitą „bielą ołowianą“. Nie był to oczywiście żaden nowy wynalazek, a jedynie odmiana blanc-fixu.

Wynalazca opatentował swój pomysł 5.X. 1850 r. we Francji, Belgii, Anglii. Termin litopon jeszcze nie był używany, a także nie jest wiadome, czy kiedykolwiek de Douhet rozpoczął produkcję spreparowanej przez siebie farby na skalę fabryczną. W późniejszym nieco czasie Belg V. Leger zaczął produkować farbę, którą dziś nazwalibyśmy 60%-wym litoponem, według swojego patentu Nr 26423, Bruksella z dnia 18.X.1869 r.

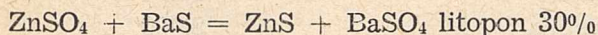
W następnym patencie Nr 28843 z dn. 10.V. 1871 r. V. Leger wprowadził zdanie „On voit, que dans la fabrication de la ceruse *lithopone*

telle quelle est decrite au brevet Nr 26423 etc.“ Występuje tu po raz pierwszy słowo litopon dla odróżnienia od innych białych farb, a szczególnie od bieli ołowianej.

Czy Leger sam produkował litopon trudno ustalić, w każdym bądź razie w 60 latach ub. stulecia głównym producentem i eksporterem tej farby w Belgii była firma Charles Soudan-Boulez w Courtrai. Anglia zajęła się produkcją litoponu około 1879 roku, według patentu Johna B. Orr'a Nr 517 z dnia 10.XI.1874 r. Zasada metody była ta sama co u V. Legera. W późniejszych patentach Orr'a, występują pewne zmiany, ale w efekcie, uzyskuje się ten sam produkt. Do czołowych firm produkujących tę na ówczesne czasy nową farbę należała „Silicate Paint Company“, której właścicielem była S-ka „John B. Orr' and Company“, a która reklamowała się jako „Manufacturers of Hygienic Paints and Colours“. Zakłady ich mieściły się w Charlton, Liverpool i Glasgow. Jeśli chodzi o przemysł litoponu w Niemczech, zapoczątkowany on został około 1880 r. w Berlinie, potem zbudowano fabryki w Schöningen, w Schweinfurcie, Hannoverze, Biebrich Gelsenkirchen-Schalke, Leverkusen, Honingen n/Renem i wiele innych. Nieco młodszym przemysłem litoponowym jest nasz przemysł krajowy, którego początki sięgają 1902 r. potem następuje rozbudowa po pierwszej wojnie światowej. W chwili obecnej posiadamy dwie fabryki litoponu o łącznej produkcji znacznie przewyższającej okres międzywojenny.

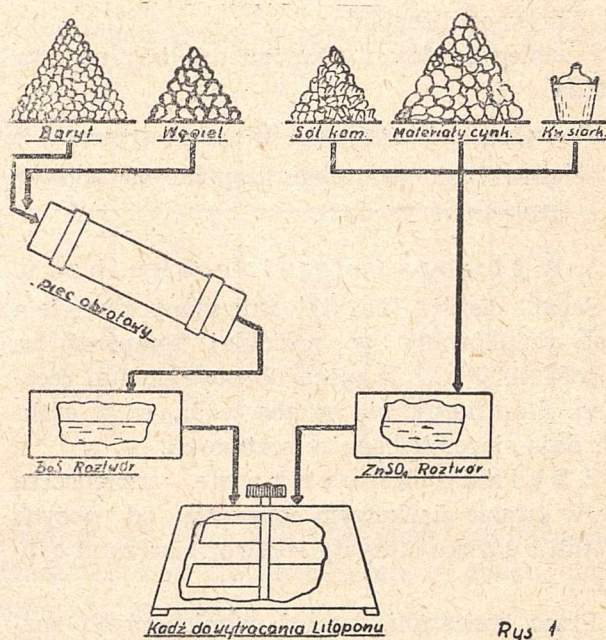
Pochodzenia nazwy „litopon“, która znalazła się po raz pierwszy w patencie V. Legera, należy szukać w słowie greckim „lithos“ t. zn. kamień, słowo wcześniej już spotkane w terminach jak „litografia“, itp., oraz w czasowniku „ponere“ w znaczeniu dodatek. Z połączenia tych dwóch wyrazów powstał litopon (baryt, minerał = kamień i cynk = dodatek).

Litopon składa się z dwóch białych substancji, którymi są siarczan baru i siarczki cynku. Nie powstaje on na drodze mechanicznego wymieszania tych dwóch związków, a jedynie przez podwójną wymianę roztworów, jak to przedstawia nam równanie:

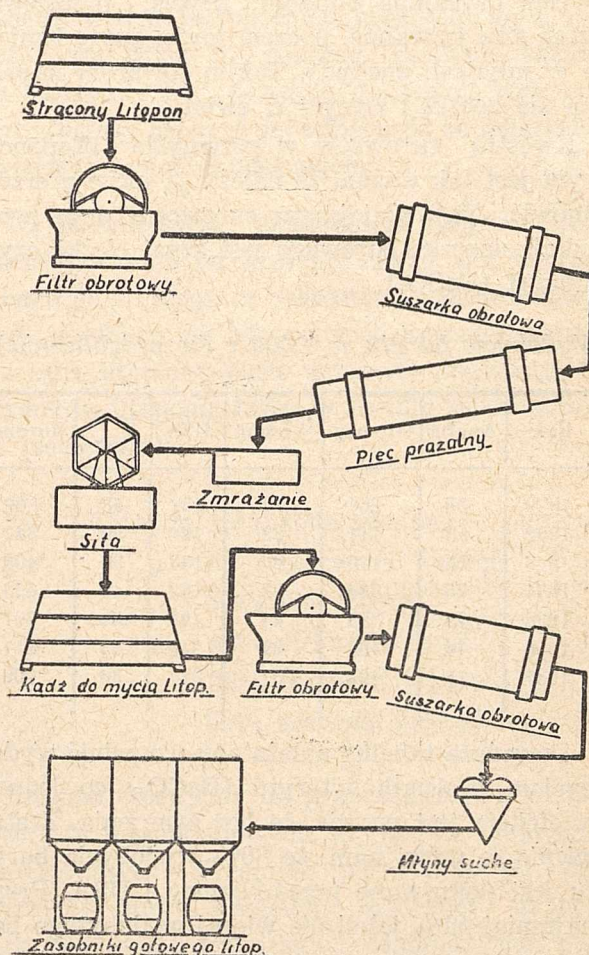


W ten sposób otrzymany biały, gęsty osad otrzymuje nazwę surowego litoponu. Ta prosto przedstawiona reakcja zupełnie inaczej wy-

gląda w rzeczywistości, i jest w istocie daleko bardziej skomplikowana.



Rys 1



Rys 2.

Dla wytrącenia surowego litoponu potrzebne są roztwory siarczku baru i siarczanu cynku. Wyprodukowanie ich stanowi pierwszy etap w fabrykacji litoponu.

Przebieg produkcji litoponu dzielimy na dwa stadia

- wytrącanie surowego litoponu (rys. 1),
- przeróbka surowego litoponu na gotowy produkt (rys. 2).

1. Wytworzenie siarczku baru.

Szpat ciężki (baryt) zmieszany z węglem jest redukowany w wysokiej temperaturze (około 1000° C.) w piecu obrotowym lub ręcznym. Stop łąguje się gorącą wodą, co w efekcie daje siarczek baru w roztworze.

2. Składniki cynkowe — rozpuszcza się w kwasie siarkowym oczyszcza od obcych metali i uzyskuje czysty roztwór siarczanu cynku.

Przez znieszenie wyżej wymienionych roztworów uzyskuje się surowy litopon; osad ten suszy się, praży w piecach obrotowych, zmraża w celu uzyskania dobrego krycia, przesiewa przez sita jedwabne, poczem myje, suszy i mieci w młynach suchych. Takim towarem napełnia się beczki i wysyła w świat.

Kwestia surowców w przemyśle litoponowym jest tak ważna, że należy ją nieco szerzej omówić. Najważniejszym surowcem przy produkcji siarczku barowego jest szpat ciężki, czyli baryt (BaSO_4).

Wydobycie barytu w 1.000 t (w przybliżeniu):

Rok	Anglia	Niemcy	Włochy	USA	Inne kraje	Razem
1929	58	286	26	252	58	680
1932	58	111	22	121	30	342
1933	68	149	23	133	30	403
1934	75	336	32	162	48	653
1935	79	385	41	194	51	707
1936	74	406	37	249	45	811
1937	75	421	37	327	36	909

Powyższą tabelkę należałoby uzupełnić wydobywaniem w Anglii witerytu (BaCO_3) co jednak w efekcie jest prawie, że bez znaczenia. Zestawienie to mówi nam, że 80% wydobywania barytu jest pokrywane przez Niemcy i USA. Przy najmniej 50% jeżeli nie więcej wydobytego barytu jest przeznaczone do produkcji litoponu. Resztę zużywa się do produkcji farb ziemnych

i związków barowych jak BaCO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaO , BaO_2 , blanc-fix, BaCl_2 i in. Poniżej załączam tabelkę zużycia barytu w przemyśle litoponowym w skali ogólnoswiatowej w 1.000 ton:

Rok	Z u ż y c i e
1910	100
1929	370
1935	— (brak danych)
1939	500

Najbardziej znane i wartościowe pokłady szpatu ciężkiego w Europie występują w Niemczech w okolicy Bad Lautenberg, które to zapasy określa się jeszcze dzisiaj na około od 20 do 100 milionów ton.

Kraj nasz posiada również pokłady tego minerału. Określanie zawartości szpatu jest niezwykle utrudnione, gdyż pokłady przebiegają nieregularnie. Wymagania stawiane dzisiaj są bardzo wysokie, a szpat poniżej 90% BaSO_4 jest mało poszukiwany.

Szpat ciężki czyli baryt wydobywamy na Dolnym Śląsku w kopalni, która organizacyjnie należy do Dolnośląskich Wytwórni Chemicznych przez co koszt wydobywania unormowały się na niskim poziomie. Poza Europą duże pokłady szpatu posiada ZSRR w okolicach gór Kaukaskich oraz USA w Stanie Missouri skąd pokrywają 75% swego zapotrzebowania. Szpat występuje również na terenie Afryki, jednak jego zużycie jest tam minimalne.

Niemniej ważnym surowcem w przemyśle litoponowym jest cynk. W jednym z numerów „Die angewandte Chemie“ z 1936 r. Noddack opublikował następujące liczby, z których wynika, że zapasy światowe cynku są zastraszająco małe, a przedstawia to poniższa tabelka.

Przypuszczalne światowe zapasy cynku w 1.000 ton:

USA	4.000
Hiszpania i Portugalia	4.000
Polska	3.000
Boliwia	3.000
ZSRR	2.000
Anglia	2.000
Peru	2.000
Chiny	2.000
Niemcy	2.000
Szwecja	1.000

Norwegia	1.000
Francja	500
Włochy	70
Zapasy świata	26.070
Produkcja światowa	1.800 (w 1937 r.)

Jeżeli geolodzy naprawdę się nie mylą, to cynku starczyłoby nam według Noddacka na parę zaledwie lat.

Produkcja cynku w ostatnich latach w 1.000 ton wynosi:

Rok	USA	Polska	Niemcy	ZSRR	Kanada	Australia	Meksyk	Włochy	Czechy
1929	657	105	147	13	90	157	174	87	—
1932	259	27	77	17	78	118	57	32	2
1933	349	42	107	22	90	126	91	25	1
1934	398	49	134	32	135	139	123	46	1
1935	470	46	144	44	145	151	136	54	2
1936	522	58	160	66	151	175	151	80	1
1937	568	63	169	70	168	207	155	70	1

Największymi producentami cynku, jak z powyższego wynika, są Stany Zjednoczone A. P., Australia, Niemcy, Kanada i Meksyk. Im to w udziale przypada 2/3 ogólnej produkcji cynku. Do najbardziej bogatych terenów rud cynkowych na świecie należą obszary Górnego Śląska i Stan Missouri, Kansas w USA. Określenie zapasów cynku, jest tak samo trudne jak określenie zapasów ołowiu, a wynika to z tego, że rudy cynkowe nie występują nigdy prawie same, lecz najczęściej w kompletach w połączeniu z ołowiem, oraz innymi metalami. Pozostała część Europy, jeżeli chodzi o produkcję cynku, małe ma znaczenie. Wymienić należałoby jedynie pokłady rud cynkowych na Sardynii, oraz nowo odkryte złoża w Jugosławii. Należy się także spodziewać, że Hiszpania i Portugalia odegrają w przyszłości poważniejszą rolę w produkcji cynku. Poza Europą godnym podkreślenia jest już wspomniany obszar Stanu Missouri, Kolorado, Nowy Meksyk, Nevada i wschodnie części Stanu New Jersey; pozostała część Ameryki posiada znaczne ilości rud cynkowych w Kanadzie, Meksyku, w Południowej Ameryce w Boliwii, Peru i Brazylii. W kopalniach tych wraz z głębokością wzrasta zawartość ołowiu. Australia posiada pokłady w Nowej Południowej Walii, które dzisiaj jeszcze zaopatrują rynek angielski. Znaczne pokłady rud cynkowych znajdują się w Północnej Rodezji i Nowej Funlandii. Do wszystkich wyżej wymienionych zapasów należy dodać pokłady rud cynkowych, które znajdują się na terenie ZSRR. W 1936 r. opublikował Friedenburg książkę pod tytułem „Die mineralischen Boden-

schätze als weltpolitische und militärische Machtfaktoren“, w której zapasy cynku obliczone są na 20 lat.

Jak już wspomnieliśmy litopon jest farbą zupełnie nie trującą, na co potwierdzenie znajdujemy w tem, że robotnicy, stykający się z nią przez cały dzień, nie ponoszą żadnych szkód na zdrowiu. Do dalszych dodatnich cech tej farby należy zaliczyć jej odporność na działanie światła promieni słonecznych.

Najistotniejszym składnikiem litoponu jest siarczek cynku, od którego zależy siła krycia i barwienia. Wraz ze wzrostem procentowości ZnS, przybiera na sile wartość krycia i wzrasta cena litoponu. Nasz przemysł produkuje 6 gatunków litoponu, które w handlu są oznaczone pieczęciami:

Litopon 15% żółta pieczęć
„ 30% czerwona pieczęć
„ 35% lila pieczęć
„ 40% zielona pieczęć
„ 50% brązowa pieczęć
„ 60% srebrna pieczęć

Litopon stosujemy do przyrządzania szpachłówek, farb podkładowych, kryjących, olejnych, lakierowanych. Przemysł potrzebuje go do produkcji gumy, linoleum, sztucznej skóry, farb ziemnych i drukarskich, celulozoidu, mas ceramicznych itd. Poniższa tabelka orientuje nas

Zastosowanie do farb	Pieczęć żółta 15%	Pieczęć czerwona 30%	Pieczęć lila 35%	Pieczęć zielona 40%	Pieczęć brązowa 50%	Pieczęć srebrna 60%
Olejnych	+	+	+	+	—	—
Lakierów	—	+	+	+	+	+
Laki rów spirytusowych	—	+	+	+	+	+
Lakierów celulooidowych	—	+	+	+	+	+
Kazeinowych	+	+	—	—	—	—
Klejowych	+	+	—	—	—	—
Wapiennych	+	+	—	—	—	—
Szpachlówki	+	+	—	—	—	—
Wypełniacz porów	+	+	—	—	—	—
Kitów	+	+	—	—	—	—
Zastosowanie w przemyśle						
Guma	—	+	+	+	+	+
Linoleum	—	+	+	+	+	+
Sztuczna skóra	—	+	+	+	+	+
Farby ziemne	—	+	+	+	+	+
Farby drukarskie i tapety	—	+	+	+	+	+
Celulooid i tp.	—	+	+	+	+	+
Sztuczne kamienie i inne masy cer.	+	+	+	+	—	—

w zastosowaniu litoponu różnych gatunków w malarstwie.

Wymagania jakie stawia się litoponowi co do jakości są ściśle określone normami i są powodem stałej ścisłej kontroli prowadzonej przez wykwalifikowanych ludzi. Dlatego też laborato-

rium ruchowe stanowi jeden z najważniejszych organów każdej fabryki litoponu.

S u m m a r y:

The history and manufacture problems of litopon are described. Problems of the raw materials are discussed.

Zakres produkcji Zjednoczonych Zakładów Przemysłu Nieorganicznego

Mgr A. Paść

Fabryki skupione w Zjednoczonych Zakładach Przemysłu Nieorganicznego nie obejmują całej produkcji chemicznego przemysłu nieorganicznego Polski. Produkcja związków nieorganicznych rozrzucona jest po wielu fabrykach, należących do różnych Centralnych Zarządów. W zakładach Z. Z. P. N. oprócz związków nieorganicznych, produkuje się również związki organiczne, oraz produkty specjalne, jak: farby, środki ochrony roślin, odczynniki chemiczne i superfosfat.

Ta różnorodność produkcji jest wynikiem połączenia w jedno przedsiębiorstwo kilkunastu, uprzednio nie związanych ze sobą fabryk, które z nielicznymi wyjątkami nie były odrazu budowane planowo, lecz stopniowo rozbudowy-

wane i przystosowywane koniunkturalnie do różnych produkcji. Toteż często te same produkty wytwarzane bywają w kilku zakładach, nie raz zupełnie odmiennymi metodami.

Produkcja Z. Z. P. N., oprócz odczynników chemicznych, obejmuje około 90 związków nieorganicznych, 30 związków organicznych, 25 środków do zwalczania szkodników roślin oraz 10 zasadniczych farb i pigmentów, w sumie ponad 150 produktów, wytwarzanych w ilościach od kilkunastu kilogramów do kilku tysięcy ton miesięcznie, stosując powyżej 200 najrozmaitszych surowców nieorganicznych i organicznych, pochodzenia krajowego i zagranicznego.

Ta różnorodność produktów, surowców, metod produkcyjnych oraz wytwarzanie niektórych produktów w kilku miejscach stwarza znaczne trudności w sprawnym zaopatrywaniu fabryk w surowce.

Do najbardziej masowych produktów Z. Z. P. N., wynoszących ok. 54% całkowitej ilości i ok. 41% całkowitej wartości, należą soda bezwodna (amoniakalna), soda krystaliczna, soda oczyszczona, oraz soda żrąca. Produkcja tych artykułów opiera się całkowicie na surowcach krajowych.

Soda bezwodna wytwarzana jest metodą Solvaya, nadal ogólnie stosowaną w nowoczesnym przemyśle chemicznym, a soda żrąca głównie metodą kaustyfikacji oraz na drodze elektrolitycznej. Obecna produkcja sody bezwodnej, krystalicznej i żrącej znacznie przekracza produkcję przedwojenną i tak w r. 1948, w stosunku do całej produkcji polskiej z roku 1937, zaznaczył się znaczny wzrost produkcji sody bezwodnej, sody krystalicznej i sody żrącej.

Całkowicie z surowców krajowych, poza różnymi rodzajami sody, otrzymuje się *związki arsenu*: arsenik sublimowany, arsen metaliczny, arsenian wapnia i arsenin sodowy.

Produkcja arsenu i związków arsenowych opiera się na kopalni rudy arsenowej. Rudę arsenową poddaje się wzbogacaniu, albo na drodze mechanicznej, albo przez flotację, a z rudy wzbogaconej przez prażenie w piecu obrotowym, ogrzewanym od wewnątrz, otrzymuje się arsenik surowy. Z arseniku surowego w piecu muflowym, ogrzewanym od wewnątrz, otrzymuje się arsenik sublimowany, produkt wyjściowy przy produkcji arsenu metalicznego i związków arsenu. Arsen metaliczny powstaje przez redukcję As_2O_3 . Parę As_2O_3 przepuszczamy przez warstwę rozżarzonego koksu, przy czym powstaje arsen gąbczasty, z którego przez sublimację otrzymuje się arsen metaliczny.

Związki baru: azotan baru, chlorek baru, siarczan baru, węglan baru i litopon. Podstawowym surowcem jest siarczan baru. Siarczan baru redukuje się węglem, w zwykłych piecach płomiennych, do siarczanu baru, z którego otrzymuje się wymienione związki.

Chlor ciekły otrzymuje się przez skraplanie chloru gazowego, otrzymywanego przy elektrolitycznej produkcji sody żrącej.

Chloran sodowy produkuje się na drodze elektrolitycznej z soli przemysłowej przy użyciu anod magnetycznych.

Kwas solny otrzymuje się w zakładach działaniem kwasu siarkowego na sól przemysłową w piecach muflowych oraz, jako produkt uboczny przy chlorowaniu benzenu.

Sól glauberska otrzymywana jest równolegle przy produkcji kwasu solnego metodą siarczanową.

Kwas fosforowy oraz fosforany: jednoamowy, jedno-, dwu- i trójsodowy otrzymuje się przez rozkład kwasem siarkowym odklejonych i utlenionych kości i zobojętnianie wydzielonego kwasu fosforowego amoniakiem, względnie sodą bezwodną i żrącą. Z powodu niewystarczającej ilości kości używa się także importowanych apatytów.

Kredę mieloną otrzymuje się przez mielenie kredowego kamienia wapiennego w młynach kulowych.

Kredę szlamowaną otrzymuje się przez wykorzystanie odpadków z produkcji sody żrącej metodą kaustyfikacji.

Potaż kalcyonowany produkowany jest przez ługowanie węgla wywarowego, otrzymywanego ze spalania pofermentacyjnego wywaru gorzelnianego z melasy.

Siarczek glinu wytwarzany jest w trzech zakładach, w każdym nieco odmienną metodą, działaniem kwasu siarkowego na glinę i przez następne ługowanie. Obecnie odczuwa się brak krajowego surowca o odpowiednio wysokiej zawartości glinu a małej domieszce zanieczyszczeń.

Siarczan sodowy produkowany jest przez redukcję soli glauberskiej węglem w muflowych piecach płomiennych, ługowanie stopu i zagęszczanie do zawartości ok. 60% Na_2S .

Szkło wodne potasowe i sodowe produkowane jest w kilku gatunkach, potrzebnych w różnych gałęziach przemysłu, ze szkliwa otrzymywanego przez stapianie piasku i potażu kalcyonowanego, względnie sody bezwodnej w odpowiedniej wannie, pracującej w ruchu ciągłym.

Tiosiarczan sodowy produkowany jest w postaci krystalicznej i w perelkach z bezwodnika

kwasu siarkowego i sody bezwodnej, względnie z kwaśnego siarczynu sodowego oraz siarki.

Woda utleniona produkowana jest jako 30% roztwór na drodze elektrolitycznej. Otrzymywany podczas elektrolizy kwaśnego siarczanu amonowego nadsiarczan amonowy w podwyższonej temperaturze ulega hydrolizie, a powstały H_2O_2 oddestylowywany jest pod próżnią.

Wyłącznie z surowców krajowych produkuje się poza tym alun glinowo-amonowy, chlorek cynku, chlorek magnezu, chlorek wapnia (przez wykorzystanie ługów odpadkowych, powstających przy produkcji sody bezwodnej) w postaci stopionej i w łuskach, cjanek wapnia, cjanowodór, karbid, siarczan cynku, tlenek ołowiu i jeszcze cały szereg innych związków nieorganicznych.

Do produktów nieorganicznych wytwarzanych z surowców importowanych należą:

Kwas siarkowy, podstawowy produkt ciężkiego przemysłu chemicznego, produkowany jest systemem wieżowym z piritów, częściowo pochodzenia krajowego i importowanych oraz z zużytej masy pogazowej.

Związki chromu: dwuchromian sodowy, potasowy i kwas chromowy. Dwuchromiany otrzymuje się w zakładach przez utlenianie rudy chromowej, zmieszanej z sodą bezwodną i wapnem palonym, względnie dolomitem w mufłowych piecach płomiennych, a w jednym z zakładów w mechanicznym obrotowym piecu rowym. Stop ługuje się wodą, roztwór zadaje stężonym kwasem siarkowym, przy czym na gorąco wypada nierozpuszczalny, bezwodny siarczan sodowy.

Klarowny ług poddaje się krystalizacji w temperaturze otoczenia.

Dwuchromian potasowy produkowany jest z dwuchromianu sodowego przez podwójną wymianę z siarczanem potasowym.

Nadchloran potasowy otrzymuje się z produkowanego na drodze elektrolitycznej nadchloranu sodowego przez podwójną wymianę z chlorkiem potasowym.

Związki fluoru: kwas fluorowodorowy, fluorki sodu, amonu i wapnia oraz flurasil (preparat przeciwniejący). Produkcja ich opiera się na rozkładzie naturalnego fluorku wapnia za pomocą kwasu siarkowego.

Związki boru: boraks, kwas borowy i nadboran sodowy produkowane są z rud borowych. Nadboran sodowy otrzymuje się przez elektrolizę boraksu i węglanu sodowego.

Surowce importowane potrzebne są również do produkcji następujących związków nieorganicznych: alunu glinowo - potasowego, siarczanu miedzi, soli do niklowania i kilku innych produktów, wytwarzanych w drobniejszych ilościach.

Spśród farb, litopon i minia ołowiana produkowane są z surowców krajowych. Do produkcji farb, wytwarzanych głównie z surowców krajowych, potrzebna jest pewna ilość importowanych pigmentów.

Produkują się również niektóre pigmenty organiczne i nieorganiczne.

Wysokość produkcji związków organicznych ilościowo wynosi ok. 1,6%, a wartościowo ok. 11,7% całkowitej produkcji Z. Z. P. N. Z tego ilościowo ok. 87,5%, a wartościowo ok. 75,8%, produkuje się z surowców krajowych. Produkcja ta odbywa się w kilku zakładach, jednak większość jej skupiona jest w jednym z nich.

Do produktów organicznych wytwarzanych przez Z. Z. P. N. należą:

Węglowodory aromatyczne: benzen, ksylen i toluen, produkowane z surowego benzolu przez przez destylację i rektyfikację.

Nitrozwiązki: nitrobenzen, nitroksyleny i nitrotolueny; otrzymywane przez nitrację odpowiednich węglowodorów aromatycznych.

Aminozwiązki: anilina, toluidyny, mieszaniny zasad organicznych Nr 3 i Nr 6 (służące do absorpcji SO_2 w prażalniach rud cynkowych) otrzymywane są przez redukcję odpowiednich nitrozwiązków za pomocą opilek żeliwnych i kwasu solnego.

Nigrozyny: spirytusową i tłuszczową produkowano z nitrobenzenu, aniliny, chlorku żelazowego, kwasu solnego i ługu sodowego.

Tiokol A i tiokol latex, służące jako zamienniki kauczuku odpornego na działanie benzyny i olejów, produkowane są z chlorku etylenu i wielosiarczku sodowego.

Przyspieszacze wulkanizacji kauczuku, jak Vulkator M i Vulkator DM otrzymywane z aniliny, dwusiarczku węgla, siarki i kwasu azotowego.

Stabilizator AR, s'łużący do zapobiegania starzeniu się gumy, wytwarzany z aniliny, beta-naftolu i kwasu solnego.

Czterochloroetan otrzymywany przez chlorowanie acetyleny, destylację i rektyfikację.

Trójkchloroetylen produkowany z czterochloroetanu przez rozkład, destylację i rektyfikację.

Chlorobenzen otrzymywany przez chlorowanie benzenu, destylację i rektyfikację. Jako produkt uboczny otrzymuje się równocześnie kwas solny, wolny od arsenu, zanieczyszczony drobnymi ilościami benzenu.

Kwas cytrynowy i kwas winowy wytwarzany przez rozkład kwasem siarkowym cytrynianu wapnia, względnie winianu wapnia i kamienia winowego, surowców importowanych, przeważnie pochodzenia naturalnego.

Poza tym otrzymuje się jeszcze kilka innych związków organicznych, należących również do wyżej wymienionych grup.

Produkcja środków ochrony roślin, obejmująca preparaty owadobójcze, grzybobójcze

i trutki przeciw gryzoniom wynosi ok. 0,5% ilościowo i ok. 6,7% wartościowo całkowitej produkcji Z. Z. P. N. Opiera się ona głównie na surowcach krajowych. Polega na wytwarzaniu środków działających dzięki zawartości trujących związków nieorganicznych. Do związków organicznych należy specjalny preparat owadobójczy, wytwarzany pod nazwą „Azotox“, identyczny w działaniu ze znanym zagranicznym preparatem owadobójczym DDT.

Na zakończenie wspomnieć należy o fabryce odczynników chemicznych, której budowę rozpoczęto w r. 1947. Produkuje ona najważniejsze odczynniki chemiczne nieorganiczne i organiczne oraz cały szereg związków używanych w lecznictwie, w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym. Fabryka znajduje się w dalszej rozbudowie i projektowane jest jeszcze znaczniejsze rozszerzenie zakresu i podwyższenie jakości jej produkcji.

Summary:

A survey of the production of plants belonging to the United Inorganic Industries is given.

Sytuacja zaopatrzeniowa w przemyśle nieorganicznym

Inż. J. Korytkowski

Wartość surowców, materiałów pomocniczych i opakowań zużywanych w przemyśle nieorganicznym stanowi 51% prelininowanych wydatków.

Procent ten — w innych gałęziach przemysłu chemicznego jest znacznie wyższy, gdyż np. stanowi dla przemysłu:

Barwników	62%
Nawozów sztucznych	63%
Gumowego	75%
Farb i lakierów	86%

a łącznie dla całego przemysłu chemicznego 66%.

Przemysł chemiczny nieorganiczny należy do przemysłów przetwarzających tanie, naturalne surowce, jakimi są przede wszystkim wszelkiego rodzaju kopaliny i rudy, jak np. sól przemysłowa, sól potasowa, kamień wapienny, wapno palone, kreda, piryty, ruda chromowa, ruda borokalcytowa, baryt, łupki laterytowe, fosfority, apatyty, węgiel kamienny. Poza tym pro-

dukty własnej wytwórczości jak np. kwas siarkowy, kwas solny, soda kalcynowana, sól Glauberska, kreda odpadkowa, sole techniczne na odczynniki chemiczne czyste, olej anilinowy itp.

Niektóre wytwórnie tego przemysłu tradycyjnie prowadzą produkcję artykułów specjalnych nie zawsze odpowiadających charakterowi przemysłu nieorganicznego, jak np. środki ochrony roślin, lub związki organiczne, zużywając do nich surowce węglowodórne, jak np. benzol. Udział jednak surowców zasadniczych nietypowych dla przemysłu nieorganicznego jest mały w ogólnej puli zaopatrzeniowej tak, że jego wpływ na ogólny koszt surowców przemysłu nieorganicznego jest znikomy.

Tym należy tłumaczyć niski udział kosztów materiałowych w ogólnych wydatkach produkcyjnych przemysłu nieorganicznego.

Znaczenie głównych surowców i materiałów pomocniczych oraz opakowań, uszeregowanych

wg ich wartości, zamieszczonej w planie zaopatrzeniowym na rok 1949 i stanowiącej około 50% całości zaopatrzenia produkcyjnego, uклада się następująco:

1. Piryty
2. Kwas siarkowy
3. Węgiel kamienny i koks
4. Olej anilinowy
5. Ruda borokalcytowa
6. Apatyty i fosforyty
7. Papier i opakowania papierowe
8. Sól potasowa
9. Butelki, słoiki, flakony, balony szklane
10. Ruda chromowa
11. Kwas azotowy techniczny
12. Beczki i komplety beczkowe
13. Nitroza
14. Cytrynian wapnia
15. Kwas solny
16. Benzol surowy.

Jak widać z powyższego uszeregowania pierwsze trzy miejsca zajmują piryty, kwas siarkowy i węgiel kamienny oraz koks, stanowiąc wartościowo główne surowce przemysłu nieorganicznego.

Na podkreślenie w tym miejscu zasługuje fakt, że przy stosunkowo tanich surowcach poważne miejsca zajmują wydatki zaopatrzeniowe na opakowania gotowych wyrobów, jak papier i wyroby z niego (poz. 7), butelki, słoiki, flakony i balony (poz. 9), oraz beczki i komplety beczkowe (poz. 12). Ogólnie biorąc opakowanie produkcyjne w obrotach materiałowych nakładów operacyjnych sięga około 4%.

Należy również zaznaczyć, że pod względem ilościowego zużycia w przemyśle nieorganicznym poczesne miejsce zajmuje sól przemysłowa oraz wapno i kamień wapienny, lecz z uwagi na swą niską cenę artykuły te nie trafiły do

podanego wyżej wykazu, ułożonego wg wartości, a nie ilości.

Udział branżowy poszczególnych przemysłów w dostawach zaopatrzeniowych dla przemysłu nieorganicznego jest następujący:

1. Produkty własne przemysłu nieorganicznego ca 18%
2. Różne surowce chemiczne, kopalinny, jak sól zwykła, sole potasowe, piryty, fosforyty, apatyty itp. . . . ca 16%
3. Produkty przemysłu organicznego ca 13%
4. Paliwo mineralne i energia elektr. ca 12%
5. Surowce i wyroby przemysłu mineralnego ca 6%
6. Rudy, złom i bloki metali nieżelaznych ca 4%

Tych 6 grup branżowych zapewnia łącznie potrzeby materiałowe przemysłu nieorganicznego w ca 69%. Dalszych 27 grup branżowych pokrywa potrzeby zaopatrzeniowe przemysłu nieorganicznego w pozostałych 31%.

Scharakteryzowawszy znaczenie zaopatrzenia materiałowego w przemyśle nieorganicznym, należy obecnie omówić trudności na jakie natrafia ten przemysł na odcinku materiałowym w walce o przedterminowe wykonanie swego planu produkcyjnego.

Omówienie trudności przeprowadzimy, robiąc przegląd produkcji, przy których one występują.

Kluczową produkcją przemysłu nieorganicznego jest przemysł sody. Głównymi surowcami są: solanka, kamień wapienny, koks i woda amoniakalna oraz węgiel opałowy i woda.

Z powyższych surowców tylko dwa ostatnie powodują pewne trudności. Węgiel, nie zawsze dostarczany o właściwej wartości opałowej, powoduje zaburzenia w gospodarce cieplnej, a niedostateczna pojemność składowa uniemożliwia tworzenie dostatecznego zapasu węgla na

Wynalazczość i racjonalizacja pracy
przyspieszą odbudowę przemysłu Polski Ludowej

okres zimowy. W związku z poważnym przekroczeniem swej przedwojennej zdolności produkcyjnej, Zakłady w Matwach zużywają obecnie znacznie więcej wody potrzebnej im do chłodzenia, rozpuszczania, zasilania kotłów itp. Wobec czego — szczególnie w okresie letnim, gdy temperatura chłodzącej wody jest wysoka — rozporządzalna ilość wody okazuje się niedostateczna. Trudność tą usunie wywiercenie studzien artezyjskich oraz doprowadzenie wody rurociągiem z sąsiedniego jeziora.

Przy produkcji proszków owadobójczych napotyka się na trudności w otrzymywaniu z importu talku technicznego, a przemysł papierniczy nie może dostatecznie sprawnie zorganizować dostaw małych opakowań tekturowych, zapewniających dostawę tych środków szerokiemu ogółowi konsumentów.

Prowadzony w ramach przemysłu nieorganicznego przemiał zwykłej i szlamowanej kredy, kaolinu, siarczanu baru itp. wykazuje niedociągnięcia, z powodu niedostatecznie drobnego przesiewu, uniemożliwiającego korzystanie z tych produktów przemysłowi gumowemu oraz przemysłowi farb i lakierów.

Fabryka Odczynników Chemicznych w swoim intensywnym rozwoju walczy również nie tyle z trudnościami surowcowymi, wśród których należy wymienić jedynie brak srebra do produkcji soli srebrowych, ile z trudnościami aparaturowymi, w czym główne miejsce zajmują szkło i porcelana laboratoryjna oraz szklane opakowania. Produkcja porcelany laboratoryjnej, podjęta przez jedną z fabryk, wykazuje wysoką jakość prawie nie ustępującą produkcji zagranicznej. Na przeszkodzie roz-

woju tej produkcji stoi brak norm wydajności pracy tego rodzaju produkcji, gdyż przyjęcie norm wydajności pracy stosowanych przy porcelanie stołowej, krzywdzi pracowników.

Również produkcja szkła laboratoryjnego typu jenajskiego, prowadzona przez P. W. O. wykazuje ostatnio bardzo poważne osiągnięcia, dorównyujące produkcji zagranicznej. Niestety dotychczasowa produkcja szkła laboratoryjnego tej wytwórni nie czyni zabezpieczenia całkowitego potrzeb przemysłu.

Aparatura do produkcji kwasów mineralnych, chemicznie czystych już nadeszła i dział ten w najbliższym czasie zostanie uruchomiony.

Poważne niedociągnięcia ma Przemysł Mineralny w zaopatrzeniu Fabryki Odczynników Chemicznych w potrzebne jej flakony ze szlifowanym korkiem i stożki do pakowania gotowych odczynników. Dotychczasowa produkcja tego szkła była niedostateczna, przy wykonaniu pozostawiającym wiele do życzenia.

Powyższy przegląd braków surowców, materiałów technicznych, opakowań i aparatury nie stanowi całkowitego wyczerpania listy potrzeb materiałowych przemysłu nieorganicznego, jest jednak wykazaniem większości zasadniczych niedomagań zaopatrzeniowych tego przemysłu.

Niezależnie od wymienionych trudności wierzymy, że mobilizacja sił i współzawodnictwo pomoże nam wyżej wspomniane niedociągnięcia pokonać.

Summary:

The supply-problem in the inorganic industry has been discussed.

PRZEGLĄD ZAGRANICZNEJ PRASY TECHNICZNEJ

ZSRR

Katalityczne własności pięciotlenku niobu i tantalu

(A. A. Ba'andin i N. P. Egorowa. Dokł. Ak. N. ZSRR, t. LVII, 3,255 (1947)).

Dotychczasowe wiadomości o katalitycznych własnościach i aktywności Nb i Ta oraz ich związków były niedostateczne. Celem refe-

rowanej pracy było wypełnienie tej luki. Zbadano ogółem 12 katalizatorów, a mianowicie: czyste pierwiastki Nb i Ta, oraz tlenki Nb_2O_5 i Ta_2O_5 , mieszaniny $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ analogicznie przygotowane, wreszcie przeprowadzono analogie z V_2O_5 .

Jak wynikało z debyeogramów wszystkie preparaty Nb i Ta posiadały strukturę krystaliczną.

Katalizatory badano metodą przepływową, przy tej samej wielkości warstwy katalizatora.

Własności katalityczne sprawdzano w reakcjach utleniania, dehydratacji i estryfikacji.

Utlenianie. Katalizatory badano przede wszystkim w reakcji utleniania, ponieważ inni autorzy usiłowali dotychczas ustalić pod tym względem analogię pomiędzy tlenkami Nb i Ta a tlenkiem V. Jak się okazało podczas porównawczego badania utleniania naftalenu w fazie gazowej, tlenki Nb_2O_5 + Ta_2O_5 w temp. 300—450° są znacznie słabszymi katalizatorami utleniania, niż V_2O_5 . Własności utleniające tych tlenków prawie zanikają w temperaturze 400—420°, podczas gdy dla V_2O_5 są one i w tej temperaturze bardzo wyraźnie wyrażone.

Dehydratacja. W referowanej pracy stwierdzono zupełnie nowy fakt, a mianowicie, że katalizator mieszany Nb_2O_5 + Ta_2O_5 osadzony na azbeście jest katalizatorem dehydratacyjnym. Procent przemiany alkoholu izopropylowego wynosił przy 400° ok. 87,1%, a przy 350—360° ok. 72,5%.

Kondensat składał się z części niezmienionego alkoholu izopropylowego i wody. Nie stwierdzono obecności acetonu.

V_2O_5 osadzony na azbeście również powodował dehydratację alkoholu izopropylowego, chociaż w mniejszym stopniu, niż Nb_2O_5 + Ta_2O_5 , a mianowicie procent przemiany wynosił ok. 61% przy 360° i przy tej samej szybkości zasilania. Gaz otrzymywany w wyżej wymienionych wypadkach był propylenem 99,5%-ym, o zawartości 0,5% CO_2 .

Nad czystym azbestem przy 400—410° i tym samym zasilaniu jak wyżej, alkohol izopropylowy ulegał przemianie zaledwie w ok. 6,8%.

Estryfikacja. Dehydratacyjne własności Nb_2O_5 + Ta_2O_5 stwierdzono również w reakcji estryfikacji alkoholu izoamylowego kwasem octowym lodowatym w fazie gazowej. Przy zasilaniu 820 g/l/godz. i przy temp. 300—310° przemiana zachodziła w 9,9 — 12,5%.

Stosunek do węglowodorów hydroaromatycznych

Cykloheksan nie ulegał odwodornieniu w obecności Nb_2O_5 + Ta_2O_5 (osadzonym na

Al_2O_3) w temp. 465° i 500°, przechodził niezmieniony w odróżnieniu od wypadku, gdy przepuszczano go nad V_2O_5 .

Dalsze badania przedstawione niżej prowadzono dla wyjaśnienia działania Nb_2O_5 i Ta_2O_5 każdego indywidualnie.

Porównanie działania metalu i tlenku.

Wraz ze zwiększaniem zawartości tlenku Nb i Ta w stosunku do metalu, wzrasta się katalityczna przemiana alkoholu i dlatego własności katalityczne należałoby przypisać tlenkowi.

I tak przy 400—410° i przy tym samym zasilaniu w obecności

katalizatorów:	Nb	Nb + Nb_2O_5	Nb_2O_5
wydzielało się gazu %	9	38,35	52,39

Analogicznie ze wzrostem ilości tlenku tantalu w stosunku do metalu również wzrastał % przemiany.

Porównanie aktywności V_2O_5 , Nb_2O_5 i Ta_2O_5

Podstawowe badania dotyczyły porównania działania V_2O_5 , Nb_2O_5 i Ta_2O_5 (każdego oddzielnie) na alkohol izopropylowy i propylowy. Jak wynika z tych badań alkohol izopropylowy ulega w silniejszym stopniu dehydratacji, niż alkohol propylowy i to w obecności każdego z powyższych katalizatorów.

W obecności V_2O_5 obserwowano dla alkoholu propylowego przewagę dehydrogenizacji, podczas gdy wobec Nb_2O_5 i Ta_2O_5 przeważała dehydratacja.

Stosunek powierzchni Nb_2O_5 i Ta_2O_5 oznaczany metodą z błękitem metylenowym wynosił 1,66, podczas gdy stosunek własności dehydratacyjnych tychże tlenków równy był 1,3 dla alkoholu izopropylowego i 1,2 dla propylowego (średnio 1,25).

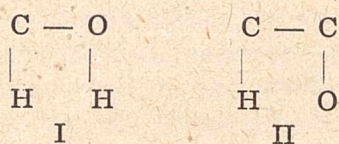
W ten sposób aktywność katalityczna na jednostkę powierzchni dla Ta_2O_5 jest prawie taka sama jak dla Nb_2O_5 , a nawet nieco (ok. $1,66/1,25 = 1,32$) większa.

W ten sam sposób przeprowadzone badania porównawcze aktywnego Al_2O_3 z Nb_2O_5 przy 400—410° wykazały, że, uwzględniając znaleziony stosunek powierzchni, który wynosił 1,14, należy stwierdzić, że własności dehydratacyjne Nb_2O_5 stanowią ok. 40% aktywności takiego

klasycznego katalizatora dehydratacji, jakim jest Al_2O_3 .

Najciekawszą częścią pracy referowanej jest interpretacja otrzymanych danych z punktu widzenia teorii multipletowej.

Dehydrogenizacja zachodzi w grupie I, stykających się atomów alkoholu z katalizatorem, a dehydratacja — w grupie II.



Międzyatomowe odległości d w grupie I wynoszą dla $\text{C} - \text{O}$ 1,43 Å i dla $\text{O} - \text{H}$ 1,01 Å a więc są mniejsze, niż dla $\text{C} - \text{C} = 1,54$ Å i $\text{C} - \text{O} = 1,43$ Å w grupie II.

Dlatego na siatkę krystaliczną o mniejszej odległości międzyatomowej d (w pewnych granicach) nałoży się lepiej grupa atomów I, tj. zajdzie dehydrogenizacja, a na siatkę o większych d — grupa atomów II, tj. zajdzie dehydratacja.

I rzeczywiście zjawiska te obserwował A. M. Rubinsztein przy rentgeno - strukturalnym

i równolegle prowadzonym kinetycznym badaniu przemiany katalitycznej alkoholu butylowego w obecności preparatów M_2O , różniących się w zależności od sposobu przygotowania parametrami siatki.

W referowanej pracy obserwowano tę samą zależność.

Promień jonowy dla V równy jest 1,36 Å, a więc mniejszy niż dla Nb (1,47 Å) i dla Ta (1,49 Å).

W związku z tym V_2O_5 istotnie sprzyja bardziej dehydrogenizacji, niż Nb_2O_5 i Ta_2O_5 , a te ostatnie sprzyjają bardziej reakcji dehydratacji.

Ponieważ jonowe promienie Nb i Ta są sobie bliskie, odpowiednio do tego również własności dehydratacyjne Nb_2O_5 i Ta_2O_5 różnią się niewiele, wzrastając jednakowoż w kierunku Ta_2O_5 , zgodnie z podaną teorią.

Dehydrogenizacja jest ściśle związana z utlenieniem, a dehydratacja — z estryfikacją. Dlatego teoria pozwala wyjaśnić i ten fakt, że Nb_2O_5 i Ta_2O_5 — są słabymi katalizatorami, utlenienia, ale katalizują estryfikację.

E. T.

USA

Chlorowanie metanu za pomocą stopów chlorku miedzi

„Ind. and Eng. Chemistry“, listopad 1948.

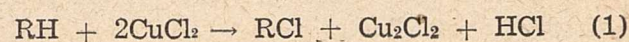
Chlorowanie metanu oraz lekkich węglowodorów alifatycznych jest procesem ważnym przemysłowo. W procesie tym mamy do czynienia z dwoma czynnikami, które hamują jego rozwój i rozszerzenie zastosowania, a więc: 1) powstają jako produkt uboczny duże ilości chlorowodoru, dla którego nie zawsze można od razu znaleźć zbyt, 2) reakcja węglowodorów z chlorem jest procesem wysoce egzotermicznym i trudnym do kontrolowania.

W celu przewyciężenia pierwszej trudności prowadzono próby zastosowania jako środka chlorującego mieszaniny chlorowodoru i powietrza, w obecności katalizatorów jak chlorki miedzi lub żelaza, zamiast chloru wolnego. Prace powyższe wykazały jednak, że w czasie w ten sposób prowadzonej reakcji następuje częściowo

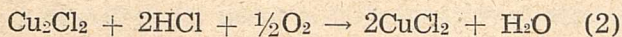
we utlenienie metanu, gdyż chlorowódor nie przereagowuje całkowicie. Reakcja sama jest pozatem jeszcze bardziej egzotermiczna niż reakcja chlorowania za pomocą chloru, prawdopodobnie ze względu na uboczne reakcje utleniania.

W oparciu o podane wyżej wyniki rozpoczęto prace badawcze, których celem było opracowanie metody chlorowania metanu i lekkich węglowodorów parafinowych za pomocą mieszaniny chlorowodoru i powietrza, w obecności stopów chlorku miedzi, w sposób ciągły, oparty na procesie wielostopniowym.

Pierwsze stadium procesu stanowi chlorowanie metanu lub innego węglowodoru za pomocą chlorku miedziowego:



W następnych stadiach regenerowany jest chlorek miedziowy dzięki reakcji chlorku miedziowego z chlorowodorem i powietrzem:



W ten sposób wytworzony w reakcji chlorowania chlorowódor zostaje od razu zużyty. W celu regeneracji chlorku miedzi można oczywiście stosować także chlorowódor pochodzący z innych źródeł.

Tak więc wysoce egzotermiczna reakcja chlorowania za pomocą chloru zostaje jak gdyby zastąpiona słabo endotermiczną reakcją (1).

Poniżej streszczone wyniki badań będą dotyczyć reakcji (1).

Tizard w swej pracy opublikowanej w roku 1924, stwierdził, że metan może być chlorowany z pomocą katalizatora, składającego się z chlorku miedziowego, osadzonego na pumeksie. W r. 1944 wydano dwa patenty angielskie dotyczące chlorowania olefin na katalizatorach z mieszaniny chlorku miedziowego i tlenku glinu. Również na początku wojny autorzy rosyjscy i niemieccy publikowali prace dotyczące zastosowania chlorku miedziowego i innych chlorków metalicznych jako katalizatorów w reakcji chlorowania węglowodorów.

Stop używany w pracach doświadczalnych składał się z dwóch substancji: chlorku potasu i chlorku miedziowego. Przyrządzano go w ten sposób, że mieszano w przybliżonych stosunkach chlorek potasu z chlorkiem miedziowym, a następnie chlorowano, aż do otrzymania pożądanej zawartości chlorku miedziowego. Na 30 gramocząsteczek KCl używano przeważnie 70 gramocząsteczek miedzi. Zawartość Cu ... określano analitycznie.

Stopień przebiegu reakcji badano metodami przepływowymi i statycznymi. W związku z tym posługiwano się dwoma typami reaktorów.

Wyniki doświadczeń prowadzonych metodą statyczną przedstawiają się jak następuje: w początkowym okresie stopień reakcji jest niezależny od ciśnienia, poczynając od 60 mm Hg, aż do ok. 60 kg/cm². Stopień przemiany substratów, czyli stopień przebiegu reakcji ma tendencję zmniejszania się wraz ze wzrastającą konwersją. Lepiej jest to zaznaczone przy wyższych, niż przy niższych ciśnieniach, mniej wyraźnie zaznaczone przy wzroście stopnia reakcji, to jest przy jednoczesnym wzroście temperatury i stężenia Cu ...

Badano także wpływ szybkości mieszania na przebieg reakcji.

Wykonano doświadczenia z chlorowaniem nie tylko czystego metanu, ale i metanu z domieszką innych gazów, jak chlorek metylu, etan, chlorowódor itd.

Wyniki otrzymane z doświadczeń przeprowadzonych metodą statyczną porównano z wynikami otrzymanymi z metody przepływowej.

Z zaobserwowanej niezależności pomiędzy stopniem chlorowania, a ciśnieniem gazu możemy wywnioskować, że bezpośrednie chlorowanie za pomocą cząsteczek gazu przyczepionych do powierzchni stopu nie następuje.

Przebieg reakcji jest zależny od wydzielania się chloru z powierzchni stopu.

Chlorowanie w fazie gazowej następuje dużo szybciej niż wydzielanie się chloru, a więc ogólna szybkość reakcji będzie zależna od szybkości reakcji tworzenia się chloru. Sprawdzono doświadczalnie, że mieszanina poreakcyjna nie zawiera nadmiaru chloru, a więc jego ciśnienie parcjale w mieszaninie gazów reagujących było niskie. Gaz po reakcji przepuszczono przez płuczkę, zawierającą roztwór jodku potasu i nie zaobserwowano wydzielania się jodu. Ponieważ czas potrzebny do ochłodzenia mieszaniny gazów od temperatury reakcji do temperatury pokojowej był krótszy niż czas przebywania w przestrzeni reakcyjnej, ciśnienie chloru w gazie wypływającym powinno być bardzo zbliżone do jego ciśnienia w przestrzeni reakcyjnej. Nieobecność nadmiaru chloru w mieszaninie poreakcyjnej wskazywała na to, że albo chlorowanie termiczne zachodzi bardzo szybko, albo że stop działa jako katalizator na reakcję w fazie gazowej.

Pease i Walz opierając się na swoich doświadczeniach, udowodnili teoretycznie, że stop służy tu nie tylko jako źródło chloru, ale że odgrywa także rolę katalizatora.

Jego działanie katalityczne można wytłumaczyć przebiegiem reakcji łańcuchowej w fazie gazowej, jeżeli założymy, że na początku reakcji zostaje wydzielona odpowiednia ilość chloru atomowego, potrzebna do jej zapoczątkowania.

Z dalszych rozważań teoretycznych wynika, że stosunek atomów chloru do cząsteczek chloru, potrzebny do przebiegu reakcji łańcuchowej wynosi 1:50. Poza tym energia aktywacji potrzebna do utworzenia atomów chloru ze stopu,

jest dużo mniejsza niż energia potrzebna do dysocjacji cząsteczek chloru w fazie gazowej.

Dane doświadczalne prawie całkowicie zgadzają się z rozważaniami teoretycznymi, zakładającymi powstawanie w stopie związków koordynacyjnych, addycyjnych, z jonem miedzi w położeniu centralnym.

Jak już wyżej wspomniano stopień chlorowania jest zależny od stężenia jonu miedziowego.

Równanie teoretyczne lepiej ilustrują pomiary metody statycznej niż przepływowej, prawdopodobnie dlatego, że pomiary metody przepływowej są trudniejsze do wykonania i interpretacji.

Dokładnej wartości dla energii aktywacji reakcji nie udało się otrzymać, gdyż współczynnik temperaturowy reakcji chlorowania wzrasta wraz z temperaturą, a więc energia aktywacji jest funkcją danego przedziału temperatur, dla którego wykonywujemy określenia.

Na skutek wtórnego rozkładu chlorometanów powstają produkty uboczne, które jak się oka-

zało przeszkadzają reakcji chlorowania w fazie gazowej.

Badano także, jakie produkty powstają podczas chlorowania metanu przy użyciu stopu chlorku miedzi i chlorku potasu. Większe wydajności chlorku metylu otrzymano przy zastosowaniu reaktora belkotkowego. W tym samym aparacie przy zastosowaniu jako czynnika chlorującego wolnego chloru, otrzymano mniejsze wydajności wyżej wymienionego produktu.

Prawdopodobnie ma to miejsce wskutek wolnej dyfuzji produktów już schlorowanych z powierzchni katalizatora oraz z powodu niejednorodnego zetknięcia się gazu ze stopem w reaktorze tego typu.

Zmiany temperatury, stężenia katalizatora, tak jak i małe ilości tlenu lub tlenku węgla wywierają bardzo mały wpływ na rodzaj powstającego produktu. Chlorowanie metanu na podłożu zfluidyzowanym, z katalizatorem osadzonym na żelu Al_2O_3 daje w przybliżeniu takie same wyniki jak w aparacie *belkotkowym*.

H. B.

BELGIA

Rozwój belgijskiego przemysłu chemicznego

(„Guide Général de la Production Industrielle belge“ 1949).

W początkach bieżącego stulecia belgijski przemysł chemiczny był słabo rozwinięty. Obejmował on fabryki kwasu siarkowego, wytwarzanego metodą komorową i przeznaczonego głównie do wyrobu superfosfatu, wyrób kwasu solnego oraz szereg fabryk sody metodą Leblanca (która następnie została zastąpiona przez Solvayowską). Z produktów nieorganicznych wytwarzano poza tym: sole glinu, żelaza i miedzi, fluorokrzemian sodu, krzemiany sodu i potasu. Przez elektrolizę chlorków otrzymywano chlor gazowy, używany następnie do wyrobu chlorku cynku i wapnia. Rozwój metalurgii cynku umożliwił fabrykację tlenku cynku, cennego białego pigmentu. W lasach pokrywających Ardenny powstał przemysł suchej destylacji drzewa, obejmujący wyrób alkoholu metylowego, kwasu octowego, octanów, acetonu, formaldehydu i chloroformu. Przemysł koksochemiczny, sprowadzający się z początku wyłącznie do wyrobu gazu świetlnego i koksu,

zaczął się intensywnie rozwijać, dzięki wyzyskaniu smoły pogazowej (do otrzymywania benzolu, toluolu i ich wyższych homologów, olejów średnich i ciężkich) oraz wody amoniakalnej (głównie do wytwarzania siarczanu amonu).

I-a wojna światowa, podczas której okupant niemiecki zniszczył prawie całkowicie fabryki belgijskie, zahamowała rozwój przemysłu chemicznego. Po blisko pięcioletniej przerwie okupacyjnej rozpoczęto odbudowę i rozbudowę starych fabryk oraz zakładanie nowych. Z drugiej wojny światowej przemysł belgijski wyszedł obronną ręką.

W 1937 roku Belgia posiadała 8 fabryk syntetycznego amoniaku o łącznej wydajności około 200.000 ton czystego azotu. Produkcja nawozów azotowych wynosiła w tych warunkach 1.000.000 ton rocznie.

Ponieważ roczne zużycie w kraju wynosiło około 500.000 ton, istniała więc możliwość eksportu około 500.000 t. Obecnie prócz nawozów

azotowych (amonowych, azotanów) Belgia produkuje jeszcze nawozy fosforowe (superfosfaty, żużle i fosfaty strącone) oraz potasowe i złożone. Eksport nawozów sztucznych wyniósł w 1947 r. 1.500.000 ton.

Kwas siarkowy, stosowany przede wszystkim w rolnictwie jako siarczan amonu i superfosfaty wapnia, wytwarzają w Belgii 24 fabryki; osiem z nich wytwarza kwas o mocy 63° Bé sposobem kontaktowym. Zdolność produkcyjna przemysłu belgijskiego przekracza 1.000.000 ton kwasu siarkowego rocznie; eksport w 1938 roku wyniósł 315.000 ton.

Kwas solny otrzymuje się w Belgii dwoma metodami. Starsza z nich polega na działaniu kwasu siarkowego na chlorek sodu (przy czym powstaje siarczan sodu, główny surowiec przemysłu szklarskiego), lub potasu wówczas powstaje siarczan potasu (cenny nawóz sztuczny). Nowszą metodą uzyskuje się HCl przez elektrolizę chlorku sodu lub potasu, jako produkt poboczny powstają odpowiednie wodorotlenki.

Zdolność produkcyjna Belgii wynosi około 100.000 ton kwasu solnego rocznie. Zużywa się go przede wszystkim w przemyśle klejów i żelatyny oraz do wytwarzania różnych chlorków. Cukrownie stosują HCl do inwersji cukru na sztuczny miód. Eksport kwasu solnego w 1937 roku wynosił 8.000 ton, w roku 1947 wyprodukowano 6.000 ton.

Kwas azotowy wytwarzany jest przez utlenienie syntetycznego amoniaku. Sześć fabryk belgijskich może wytworzyć łącznie około 50.000 ton kwasu azotowego na rok. Kwas ten znajduje zastosowanie w przemyśle materiałów wybuchowych oraz do fabrykacji różnych rodzajów saletry.

Eksport kwasu solnego wynosił w 1937 roku 2000 ton.

Sodę, jeden z podstawowych produktów przemysłu chemicznego, wytwarzają w Belgii dwie fabryki; produkują one węglan i kwaśny węglan sodu oraz sodę kaustyczną, wyłącznie na potrzeby krajowe, przy czym przemysł tłuszczowy (wyrób mydła) jest jednym z głównych odbiorców sody kaustycznej.

Bezwodnik ftalowy otrzymywany przez utlenienie naftalenu jest produktem podstawowym przy wyrobie ftalanów, stosowanych jako plastyfikatory w przemyśle farb i lakierów. Przemysł ten, obejmujący około 100 zakła-

dów wytwórczych, rozwija się w Belgii b. intensywnie; zużywa on wytwarzane w Belgii pigmenty, żywice naturalne, różne sykatywy i rozpuszczalniki.

Unowocześniona aparatura i wysoki poziom personelu technicznego pozwalają temu przemysłowi na wytwarzanie produktów pierwszorzędnej jakości, odpowiadających całkowicie celowi, do jakiego są przeznaczone. Dzięki daleko posuniętej specjalności istnieją w Belgii specjalne fabryki, wytwarzające farby i lakiery dla kolejnictwa, odrębne dla potrzeb marynarki oraz do puszek konserwowych; wreszcie produkujące lakiery izolacyjne. Duża część produkcji przeznaczona jest na eksport.

Przed 1940 r. przemysł belgijski zajmował czwarte miejsce w dziedzinie światowego eksportu farb i lakierów.

Jedną z rozwijających się pokrewnych gałęzi przemysłu jest wyrób tuszów drukarskich i kitów szklarskich.

Belgia wytwarza i eksportuje różne rodzaje pigmentów — biel cynkową i litopon (eksport), węglan ołowiu i minię, ultramarynę, pigmenty chromowe i sadze. Coraz ważniejszą rolę zaczyna odgrywać produkcja pigmentów organicznych.

Przemysł klejów i żelatyny posunął się w Belgii o wielki krok naprzód. Belgia jest obecnie największym producentem światowym w tej dziedzinie; część fabryk wytwarzających żelatynę i ossernę przerabia $\frac{3}{4}$ krajowego surowca.

Przemysł farmaceutyczny, nie istniejący w Belgii przed pierwszą wojną światową, rozwinął się raptownie w tym kraju i obecnie może pokryć zapotrzebowanie krajowe z dużą nadwyżką.

Przemysł materiałów wybuchowych produkuje lonty i prochy. Przemysł fotograficzny produkuje błony światłoczułe w wielkiej fabryce, zatrudniającej 4000 robotników.

Belgia wytwarza również różne produkty syntezy organicznej. Z wytwarzanego węgla wapnia otrzymuje się acetylen, gaz (stosowany w spawalnictwie), z którego otrzymują trójkloroetylen, a jako dalszy produkt — żywice winylowe i sztuczny kauczuk.

Rozwija się również przemysł barwników. Przemysł gumowy obejmuje około 100 wytwórni i produkuje opony, dętki, obuwie itp. Przemysł mas plastycznych rokuje wielkie na-



A 1255 II

BIBLIOGRAFIA

POLSKICH WYDAWNICTW CHEMICZNO - TECHNICZNYCH

za okres 1.I.1946 — 30.VI.1949

WARSZAWA — 1949

BIBLIOTEKA

WISNIAWY WOLNY
HISTORIA - TECHNIKA

WYDAWCA - WYDAWCA



BIBLIOGRAFIA

POLSKICH WYDAWNICTW CHEMICZNO-TECHNICZNYCH

za okres 1.I.1946 — 30.VI.1949

DZIAŁ OGÓLNOCHEMICZNY

- BECHER KARL EWALD, NIESE GERHARD: A. B. C. fizyki i chemii, jako wstęp do techniki. Przełożyli Zofia Bałówna i Marian Konopacki. Warszawa, 1948. Wyd. „Dobra Książka“.
- DORABIALSKA ALICJA: Maria Skłodowska-Curie i Piotr Curie. Zarys życia i pracy na tle elementarnego wykładu nauki o promieniotwórczości. Z 17 ryc. Wydanie 2-gie, uzupełnione. Warszawa, 1948. Sp. Wydawn. „Wiedza“.
- DUCHOWICZ BRONISŁAW: Doświadczenia chemiczne przy pomocy możliwie najprostszych środków. Praktyczny podręcznik urządzenia i prowadzenia pracowni chemicznej. Wydanie 4-te znacznie zmienione i rozszerzone. 82 ryc. w tekście i tabl. Tarnów, 1948. Nakładem Księg. „Ursus“, M. Stefanowicz.
- GROTOWSKI MARIAN: Michał Faraday, jego życie i dzieło, 1791 — 1867. Wydanie 2-gie. Warszawa, 1937. Sp. Wyd. „Wiedza“.
- GUMIŃSKI KAZIMIERZ: Jak zważono powietrze. Warszawa, 1948. Sp. Wyd. „Czytelnik“.
- INGARDEN ROMAN St.: Neutralne drobiny jako centra kondensacji pary przesyconej. (Streszczenie). Wrocław, 1948. Druk. Uniw. i Politechniki.
- JANICZEK STANISŁAW: Objaśnienia do ćwiczeń z chemii. Kraków, 1948. Wydawn. Stow. Bratn. Pom. Stud. Wydz. Politechniki A. G.
- JUSZCZANOWSKI KAZIMIERZ: Repetytorium z chemii. Wydanie 2-gie, uzupełnione. Lublin, 1947. Wyd. Lamus Księg.
- LAMPE WIKTOR: Zarys historii chemii w Polsce. Kraków, 1948. Nakładem Polskiej Akademii Umiejętności.
- ROCZNIKI CHEMII — Organ Polskiego Towarzystwa Chemicznego, założony przez Jana Zawidzkiego. Wychodzi nakładem Polskiego Towarzystwa Chemicznego.
- WAWRZYNEK WIKTOR: Ćwiczenia rachunkowe z chemii z rozwiązaniami. Cieszyn, 1947. Nakł. Księg. Dziednaka.

DZIAŁ CHEMII NIEORGANICZNEJ

- HUBICKI WŁODZIMIERZ: Mechanizm strącania fosforanu ołowiu. Lublin, 1947. Druk. „Sztuka“ Zrzeszenie Rob.
- HUBICKI WŁODZIMIERZ: O błędzie przy t. zw. miareczkowaniu hydrolitycznym $Pb(NO_3)_2$ za pomocą fosforanu dwu- i trójsodowego. Lublin, 1947. Druk. „Sztuka“ Zrzeszenie Rob.
- HUBICKI WŁODZIMIERZ: Studia nad układem Sn-Tl-Zn. Lublin, 1947. Nakładem Uniw. M. Curie-Skłodowskiej.
- HUBICKI WŁODZIMIERZ, LECHOWSKI MIECZY-SŁAW: Studia nad zakresem niemieszalności układu Ag-Cu-Pb. Lublin, 1947. Druk. „Sztuka“ Zrzeszenie Rob.
- HUBICKI WŁODZIMIERZ, MAZUREK JAN: Mechanizm strącania fosforanu glinu. Lublin, 1947. Druk. „Sztuka“ Zrzeszenie Rob.
- HUBICKI WŁODZIMIERZ, RYS RAYMUND: Przyczynki do oznaczania ołowiu metodą Vortmanna i Badera. Lublin, 1947. Druk. „Sztuka“ Zrzeszenie Rob.
- KRAWCZYK MARIAN: Chemia nieorganiczna (Repetytorium). Wydanie 2-gie uzupełnione. Poznań, 1947. Poznańska Spółka Wydawnicza.
- KOSIŃSKI TADEUSZ: Chemia stosowana. Cz. I. Chemia nieorganiczna. Poznań, 1948. Nakładem Państwowej Szkoły Ogrodnictwa w Poznaniu — Na prawach rękopisu.
- MOZOŁOWSKI WŁODZIMIERZ: Ćwiczenia z chemii nieorganicznej. Wydanie 2-gie. Warszawa, 1949. Lekarski Instytut Naukowo-Wydawniczy.

RYDZEWSKA EUGENIA, SZCZYGIELSKA MARIA:
O zanieczyszczeniu laboratorium roztoczami kwa-
sotrwwałymi.
Warszawa, 1946. Druk. „Czytelnik“, Nr 2.

SMITH ALEXANDER, KENDALL JAMES: Chemia
nieorganiczna. W autoryzowanym przekładzie i
przeróbce W. Staronki. Wydanie 2-gie (zeszytami).
Kraków, 1947. Wydawn. „Horyzont“.
(Tytuł oryginalny: Smith's inorganic chemistry re-
vised and rewritten by James Kendall).

TOLŁOCZKO STANISŁAW: Chemia nieorganiczna
łącznie z zasadami chemii ogólnej. Wydanie 9-te.
Uzupełnił i opracował Wiktor Kemula.
Kraków, 1948. Sp. Wyd. Prac. Techn. Szkół. Akad.
TOMASSI WITOLD: Chemia nieorganiczna. Podręcz-
nik dla studiujących medycynę, stomatologię, bio-
logię, fizykę i rolnictwo.
Warszawa, 1949. M. Fuksiewicz i Ska.
WRAŻEJ WŁADYSŁAW: Metale w przemyśle. Wy-
danie 3-cie.
Katowice, 1947. Sp. Wydawn. „Meta“.

DZIAŁ CHEMII ORGANICZNEJ

DIELS OTTO: Wstęp do chemii organicznej z 11 zmie-
nionego wydania przełożył i uzupełnił Jerzy Cie-
chanowski.
Poznań, 1948. Księg. W. Wilak.

GATTERMAN LUDWIG, WIELAND HEINRICH: Pre-
paratyka chemiczna organiczna. Tłum. Władysław
Bieda i Maria Bieda. Korekta rękopisu i słowo
wstępne Jan Moszew. Z 58 rys. w tekście. Wydanie
1-e.
Kraków, 1948. Krak. Tow. Wydawn.

HOLLEMAN ARNOLD FREDERIK, RICHTER FRIE-
DRICH: Chemia organiczna. Tom I. tłumaczyła
Wanda Polackkowa.
Warszawa, 1947. Dep. Kadr-Szkolnictwo Zawo-
dowe.
KWIECIŃSKI ALFRED: Istota związków aromatycz-
nych z uwzględnieniem ich roli w węglu kopalnym.
Katowice, 1947. Sp. Wyd. „Meta“.
SUCHARDA EDWARD: O działaniu stężonego kwasu
azotowego na pinen.
Kraków, 1948. Nakładem Polskiej Akademii Umie-
jętności.

DZIAŁ FIZYKOCHEMICZNY

BIAŁOBRZESKI CZESŁAW: Budowa atomów i układ
periodyczny pierwiastków.
Warszawa, 1948. Państwowe Zakłady Wydaw-
nictw Szkolnych.

BLATON JAN: Od naturalnej do sztucznej promienio-
twórczości.

Warszawa, 1948. Sp. Wyd. „Czytelnik“.

BLATON JAN: Energia jądra atomowego i jej wyzy-
skanie.
Warszawa, 1948. Państwowe Zakłady Wydawnictw
Szkolnych.

BOROWSKI FELIKS: Elementarne cząstki materii.
Warszawa, 1948. Państwowe Zakłady Wydawnictw
Szkolnych.

FELSZTYN TADEUSZ: Energia atomowa. Źródła i
zastosowania.
Rzym, 1947. Instytut Literacki.

GAŁECKI A.: Zarys chemii fizycznej.

Poznań, 1946. Księgarnia Akademicka.

GROTOWSKI MARIAN: Czy istnieje próżnia?

Warszawa, 1948. Sp. Wydawn. „Czytelnik“.

GUMIŃSKI KAZIMIERZ: Z rozważań termodyna-
micznych nad granicą faz.
Kraków, 1948. Nakładem Polskiej Akademii Umie-
jętności.

HUBER M. T.: Teoria sprężystości. T. I.

Kraków, 1948. Nakładem Polskiej Akademii Umie-
jętności.

JAGIELSKI ALEKSY: Temperatury i termometry z
36 rys.

Mikołów, 1948. Nakładem Książnicy Śląskiej.

KAMECKI JULIAN: Zarys chemii fizycznej. Skrypt
wg wykładów — w roku akad. 1945/46. Cz. I.

Kraków, 1946. Sekcja Wydawn. Stow. Stud. Aka-
demii Górniczej.

KAMIŃSKI BOHDAN: Elementy chemii fizycznej.
Warszawa, 1947. „Czytelnik“.

KWIEK ANDRZEJ: O pracy i energii.

Warszawa, 1947. Sp. Wydawn. „Czytelnik“.

MAŁCUŻYŃSKI, K.: Od atomu do bomby.

Warszawa, 1945. Sp. Wyd. „Czytelnik“.

MIŁOBĘDZKI S., DORABIALSKA A., TOMASSI W.,
MACIEREWICZ Z.: Atom i cząsteczka. Cykl Wy-
kładów dla Inżynierów i Techników. Chemia
i Technika.

Warszawa, 1948. Nakładem Centralnego Zarządu
Przemysłu Chemicznego.

MOZOŁOWSKI WŁODZIMIERZ: Wstępne wiadomo-
ści z chemii fizycznej dla studentów medycyny.
Warszawa, 1948. Lekarski Instytut Naukowo- Wy-
dawniczy.

PIEKARA ARKADIUSZ: Elektryczność i budowa ma-
terii.

Kraków, 1948. Wyd. Księgarnia Stef. Kamińskiego.

RYBKA EUGENIUSZ: Energia atomowa w gwiaz-
dach.

Warszawa, 1946. Państwowe Zakłady Wydawnictw
Szkolnych.

STEYK-KWIECIŃSKI: Aura elektronowa atomów.

Katowice, 1947. Nakładem Sp. Wyd. „Meta“.

ŚCISŁOWSKI WŁ., MAREK: Promieniotwórczość na-
turalna i sztuczna.

Warszawa, 1947. Państwowe Zakłady Wyd. Szkol.

SCHRAMM RYSZARD WIKTOR, WÓJCIK WA-
CLAW: Pomiar napięcia powierzchniowego hydro-
zolu srebra Paala ze szczególnym uwzględnieniem
badań. Potencjał układu srebro/elektrolit pod
wpływem promieni pozafioletowych. Badania
wstępne.

Poznań, 1948. Nakładem Poznańskiego Towar-
zystwa Przyjaciół Nauk.

SZCZENIOWSKI SZCZEPAN: Budowa jądra atomo-
wego.

Warszawa, 1948. Polskie Zakłady Wydawnictw
Szkolnych.

SZCZENIOWSKI SZCZEPAN: Zastosowania energii atomowej.

Warszawa, 1948. Państwowe Zakłady Wydawnictw Szkolnych.

TOMASSI WITOLD: Aktywność w termodynamice chemicznej.

Warszawa, 1948. Nakładem Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego.

WAKSMUNDZKI ANDRZEJ: O pomiarach napięcia powierzchniowego za pomocą tensjometru.

Lublin, 1947. Druk. „Sztuka“ Zrzeszen. Rob.

WAKSMUNDZKI ANDRZEJ: Potencjał dielektryczny i napięcie powierzchniowe roztworów substancji amfoterycznych w różnych koncentracjach jonów wodorowych.

Lublin, 1947. Druk. „Sztuka“ Zrzeszenie Rob.

WIŚNIEWSKI F. J.: O pewnym możliwym wprowadzaniu równań niezmienniczych pola elektromagnetycznego.

Łódź, 1948. Łódzkie Tow. Naukowe.

WIŚNIEWSKI J.: O przekroju czynnym cząstki ciężkiej.

Łódź, 1948. Łódzkie Tow. Naukowe.

WIŚNIEWSKI F. J.: O teorii jądra atomowego.

Łódź, 1947. Łódzkie Towarzystwo Naukowe.

WOLFKE, M.: Bomba atomowa.

Warszawa, 1945. Wydawn. „Nasza Księgarnia“.

WOJNICZ-SIANOŻĘCKI JAN: Zbiór zadań i rozwiązań z kinetyki.

Gdańsk, 1948. Nakładem Komisji Wydawn. Bratn. Pomocy Stud. Pol. Gdańskiej.

ZEIDLER FRANCISZEK: O hipotezie atomowej i istnieniu atomów.

Warszawa, 1949. Sp. Wydawn.-Oświat. „Czytelnik“.

ZIELIŃSKI JÓZEF: Energia jądra atomowego w medycynie i w biologii.

Warszawa, 1948. Sp. Wyd. Oświat. „Czytelnik“.

DZIAŁ CHEMII ANALITYCZNEJ

DOBROWOLSKI JAN: Analiza miareczkowa.

Łódź, 1948. Wyd. St. Jamiołkowski i T. J. Evert Zakł. Graf. J. K.

GAWRYCH STANISŁAW, LEWANDOWSKI ANZELM: O strukturze rentgenowskiej tlenochlorków rtęci, powstałych na drodze hydrolizy rtęciowej. — Wpływ niskich koncentracji wodorotlenku sodu — na rozkład wody utlenionej wobec wodorotlenków żelazowych; orto-wodorotlenek żelazowy i jego bezwodnik.

Poznań, 1949. Nakładem Poznańskiego Tow. Przyjaciół Nauk z zasiłku Wydz. Nauki Min. Oświaty P. Z. W. S.

HUBICKI WŁODZIMIERZ: Mechanizm strącania fosforanu srebra.

Lublin, 1949. Druk. „Sztuka“ Zrzesz. Robotn.

HUBICKI WŁODZIMIERZ: On a phenomenon occurring during the precipitation of phosphates (Precipitation of lanthanum phosphate).

Lublin, 1949. Druk. „Sztuka“ Zrzesz. Robotn.

HUBICKI WŁODZIMIERZ, SYKUT KAZIMIERZ: Studia elektrometryczne nad strącaniem fosforanu żelazowego.

Lublin, 1949. Druk. „Sztuka“ Zrzesz. Robotn.

HUBICKI KAZIMIERZ, PASTERNAK ANTONI: Tablice analizy jakościowej z zarysem teorii. Przej-

rzał i słowem wstępnym opatrzył: Tadeusz Estreicher.

Kraków, 1946. Księg. Wydawn. Wiedza, Zawód, Kultura.

KRAUSE ALFONS, KAPITAŃCZYK KAZIMIERZ: Teoria katalitycznego rozkładu wody utlenionej. Koloidalny hel.

Poznań, 1948. Nakładem Poznańskiego Towarzystwa Przyjaciół Nauk.

LEWANDOWSKI ANZELM: Chemiczna analiza jakościowa.

Poznań, 1946. Księg. W. Wilak.

MIŁOBĘDZKI TADEUSZ: Szkoła analizy jakościowej. Wydanie 5-te poprawione i gruntownie przerobione.

Kraków, 1948. Wiedza — Zawód — Kultura.

MYSONA MIECZYŚŁAW, LITEWKA LEONARD, WOJCIECHOWSKI JERZY: Wybrane metody analizy chemicznej towarów.

Kraków, 1948. Nakładem Bratniej Pomocy Stud. A. H.

SKORKO EUGENIUSZ: O pewnych właściwościach optycznych kryształów chryzenu i antracenu zabarwionych naftacemem.

Toruń, 1948. Druk. P. T. Z. G.

STRUSZYŃSKI MARCELI: Analiza jakościowa i techniczna.

Warszawa, 1948. Dep. Kadr. Szkoln. Zaw.

DZIAŁ FARMAKOLOGII

GATTY KOSTYAL MAREK: Zarys farmacji galenowej. Na podstawie Farmakopei Polskiej z uwzględnieniem nowych Farmakopei Zagranicznych.

Nakładem Farm. Inst. Wydawniczego, Im. Br. Koskowskiego. Naczelna Izba Aptekarska.

JURASZKÓWNA HELENA: O ziołach leczniczych. Wydanie 2-gie, uzupełnione.

Warszawa, 1948. Państwowe Zakłady Wydawnictw Szkolnych.

SUPNIEWSKI JANUSZ: Farmakologia. Wydanie 2-gie, uzupełnione i przerobione z uwzględnieniem najnowszych leków.

Kraków, 1947. Wyd. Księg. Stefana Kamińskiego.

SUPNIEWSKI JANUSZ, WIKTOR VENULET, JAN: Własności farmakologiczne nowej pochodnej amidonu alfa-dwufenylo-gamma-piperydylopropyloetyloketonu.

Kraków, 1949. Nakładem Polskiej Akademii Umiejętności.

DZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

- BIELAJEW A. J.: Elektroliza i rafinacja aluminium. Wyjątek z pracy: Metalurgia lekkich metali. Tłumaczył Marian Orman. Warszawa, 1948. Min. Przem. i Handlu.
- CYBULSKI WACŁAW: Badania detonacji materiałów wybuchowych metodą kamery z wirującym zwierciadłem.
- DOMINIKIEWICZ MIECZYŚLAW: Chemia surowców i środków uszlachetniających włókienniczych. Wyd. 2-gie. w nowym opracowaniu. Łódź, 1948. Nakł. Nauk.-Badawcz. Instytutu Włókienniczego.
- DOMINIKIEWICZ MIECZYŚLAW: Podstawy farbiarstwa. (Zasady barwienia włókien i tkanin). Cz. I. Podstawy teoretyczne. Łódź, 1947. Nakładem Nauk.-Badaw. Instytutu Włókienniczego.
- FARADAY MICHAEL: Dzieje Świecy. Sześć wykładów popularnych w przekładzie Marii i Stanisława Kalinowskich. Z 35 ryc. i portretem autora. Warszawa, 1947. Sp. Wydawn. „Wiedza”. Tytuł oryginalny: (The Chemical History of a Candle).
- GROSZKOWSKI J.: Technika wysokiej próżni. Warszawa, 1948. Państwowy Instytut Telekomunikacyjny.
- JURKOWSKI Z., JECZALIK A.: Schemat dokumentacji procesów technologicznych. Gliwice, 1947. Centralny Zarząd Przemysłu Chemicznego.
- KRZYWICKI EDWARD: Technologia garbarstwa. Zebrał i opracował. (B. m. w.), 1947. Nakł. Zjednoczonych Garbarń okręgu kieleckiego.
- LASSOCIŃSKI Z.: Zarys technologii metali nieżelaznych. Kraków, 1947. Wyd. F. Pieczętkowski i Ska.
- ORMAN M., MAŚLANKA Z.: Metalurgia magnezu. Katowice, 1948. Nakładem Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego.
- ORMAN M.: Własności i zastosowania stopów magnezu. Katowice, 1948. Nakładem Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego.
- PAJEWSKI KAZIMIERZ: Lakiernictwo. Podręcznik dla inżynierów lakierników i malarzy. Katowice, 1947. Nakładem „Uniwersum”.
- RYGIELSKI J., RYGIELSKI M.: Mała encyklopedia chemiczno-techniczna. Warszawa, Wyd. „Nowa Księgarnia Techniczna”.
- SANIECKI W.: Produkcja wyrobów bakelitowych. Tłumaczył z angielskiego. Warszawa, 1948. Wyd. Szkolenia Zawodowego. Dep. Kadr.
- SIEMIONOW N.: Tajemnica zapalania i wybuchu. Tłumaczył Józef Lewon. Warszawa, 1947. Wydawn. Ludowe.
- SOBCZAK JÓZEF: Walka o kauczuk. Wydanie 2-gie. Warszawa, 1949. Sp. Wyd. Oświat. „Czytelnik”.
- TARNOWSKI MIKOŁAJ: Metody badań prochów. Warszawa, 1947. Centr. Zakład Techn. Badawczy.
- TARAPANI JÓZEF: Chemia w celulozownictwie i papiernictwie. Łódź, 1948. Zakł. Graf. „Społem”.
- URBAŃSKI TADEUSZ: Z postępów w dziedzinie materiałów wybuchowych w okresie ostatniego dziesięciolecia. Warszawa, 1948. Odbitka: „Przemysł Chemiczny”, 1948. Nr 10.
- UMIŃSKI WŁADYSŁAW: O żelazie i pożytkach z niego. Warszawa, 1946. Nakł. Tow. Uniwer. Robotniczych.
- WRZOSEK ANTONI: Bogactwa mineralne na Ziemiach Zachodnich. Katowice—Wrocław, 1947. Instytut Śląski.
- ZAWADZKI JÓZEF: Technologia chemiczna nieorganiczna. Warszawa, 1948. Dep. Kadr, Szkolnictwo Zawodowe.
- ZUREK WITOLD: Metody mierzenia i oznaczania długości włókien bawełnianych. Łódź, 1948. Zakł. Graf. WINW, oddz. w Łodzi.
- ZBIÓR Przepisów dla laboratoriów ruchowych przemysłu koksowniczego oprac. przez Dział Chemiczny Przeróbki Węgla, Centralnego Zarządu Przemysłu Węglowego. Katowice, 1947. Michał Choraży — przedmowa.

DZIAŁ BIOCHEMICZNY

- BASSALIK K., SYM E., SŁAWIŃSKI W., PIJANOWSKI E., CHMIELEWSKA I., KURYŁOWICZ W., ECKSTEIN Z.: Chemia enzymów i procesów fermentacyjnych. Cykl wykładów dla Inżynierów i Techników Chemików, tom III. Warszawa, 1948. Nakładem Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego.
- BŁĄŻEJEWICZ JANINA: Badania fermentacyjne i drożdże. Warszawa, 1948. Sp. Wydawnicza „Czytelnik”.
- BORNSTEIN BENEDYKT: Jakościowo-matematyczny aspekt podstawowych praw mendelizmu. Łódź, 1947. Łódzkie Tow. Naukowe.
- EPSTEIN SAMUEL, BERYL WILLIAM: Mikroby czy nią cuda. Droga do streptocyny. Łódź, 1948. St. Jamiółkowski, T. J. Ewert.
- GUMIŃSKI KAZIMIERZ: Ile człowiek zjada węgla. Warszawa, 1948. Sp. Wyd. „Czytelnik”.
- KRAUSE ALFONS: Katalaza i peroksydaza jako fermenty tego samego typu. Kraków, 1949. Nakł. Polsk. Akad. Umiejętności.
- LITYŃSKI M., TADEUSZ: O rozpuszczalności związków fosforowych drożdży. Kraków, 1948. Polska Akademia Umiejętności.
- MARCHLEWSKI LEON: Chemia fizjologiczna. Z rękopisu autora opracował Bolesław Skarżyński. Tom I. Kraków, 1947. Zakł. Graficzne Nr 4.
- PRZYŁĘCKI STANISŁAW: Podręcznik chemii fizjologicznej. Przejrany i uzupełniony przez grono autorskie pod redakcją A. Dmochowskiego. Zesz. 3. Warszawa, 1948. Księg. Ludowa, T. Lemański.
- SKOWRON STANISŁAW: Biologia, Część I. Kraków, 1946. Księgarnia Powszechna.

STOLZMANN ZDZISŁAW: Zbiór ćwiczeń z chemii fizjologicznej. Wydanie 2-gie.
Poznań, 1946. Księgarnia Akademicka.

STOLZMANN ZDZISŁAW: Zarys chemii fizjologicznej. Oprac. na podstawie wykładów w r. 1945/6 z uzupełnieniem ważniejszych działów wg wykładów z r. 1946/47 tegoż wykładowcy. Wydanie 2-gie.
Poznań, 1948. Nakładem Koła Medyków. SSSMUP.

URBAŃSKI TADEUSZ, SUPNIEWSKI JAN, MOZOŁOWSKI WŁODZIMIERZ, MACIEREWICZ ZDZISŁAW: Chemia syntetycznych środków lekarskich.
Cykl wykładów dla Inżynierów i Techników Chemików, tom II.
Warszawa, 1948. Nakładem Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego.

DZIAŁ AGROCHEMICZNY

BOBIŃSKI JANUSZ: Magazynowanie i przechowywanie nawozów sztucznych.
Warszawa, 1949. Zakł. Wydawn. Sp. Druk. Nr 2 w Łodzi.

DUDA JÓZEF: Wpływ niektórych związków koloidalnych na pobieranie azotanu amonu i fosforanu amonu przez korzenie roślin.
Kraków, 1947. Państwowe Warszawskie Zakłady Graficzne.

GÓRSKI MARIAN: Chemia rolnicza, T. II. Nawozy organiczne. Wydanie 2-gie.
Warszawa, 1949. Państw. Instytut Wydawn. Rolnych.

LITYŃSKI TADEUSZ, ŻULIŃSKI ROMAN: „Kali” nowy krajowy nawóz potasowy.
Kraków, 1948. Nakładem Polskiej Akademii Umiejętności.

LITYŃSKI TADEUSZ, ŻULIŃSKI ROMAN: O wpływie wieloletniego nawożenia mineralnego na odczyn gleby.
Kraków, 1948. Nakładem Polskiej Akademii Umiejętności.

LITYŃSKI TADEUSZ, ZIMNY F.: Z badań nad oznaczaniem kwasowości hydrolitycznej gleby.
Kraków, 1948. Nakładem Polskiej Akademii Umiejętności.

NYREK STEFAN: Chemia środków owadobójczych.
Warszawa, 1947. Nakładem Sp. Wyd. „Czytelnik”.

DZIAŁ CHEMII STOSOWANEJ

JODKOWSKI EDMUND: Materiałoznawstwo z chemią.
Poznań, 1945. Nakładem Drukarni Św. Wojciecha.

LEWANDOWSKI A.: Foto-Recepty, chemiczne przepisy fotograficzne.
Poznań, 1947. Księgarnia Wł. Wilak.

LEŚNIEWSKA HELENA: Skrypt do wykładów chemii materiałoznawczej.
Poznań, 1947. Odbito w Drukarni Instytutu Rzemieśln.-Przemysł.