

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (32) IX

NR 4

KWIECIEŃ 1953

TREŚĆ:

	Str.		Str.
M. Niesiołowski — Józef Stalin a osiągnięcia przemysłu chemicznego w ZSRR i w Polsce	163	A. Basiński i St. Jakubowski — Nowe metody ilościowego oznaczania kadmu, Cz. I	190
W. Plaskura — Oszczędnościowa gospodarka tworzywami metalicznymi w budowie aparatury chemicznej	165	Z. Bojarski — Identyfikacja faz krystalicznych przy pomocy dyfrakcji promieni rentgenowskich	193
W. Plaskura — Karbaty — nowe tworzywo w budowie aparatury chemicznej	172	W. Kisielow — Petrochemia i jej znaczenie dla gospodarczego rozwoju Polski	200
St. Minc i R. Juchniewicz — Zależność potencjału nieodwracalnej elektrody (stali) od pH środowiska jako wskaźnik trwałości antykorozyjnej	176	I. Jakobson — Określenie warunków redukcji barwników kadziowych	206
E. Pischinger — Zagadnienie odpadków w przemyśle sodowym	182	BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO-BADAWCZYCH MPCHEM	
I. Złotowski i A. Brückman — Kontrola bezpieczeństwa pracy z substancjami promieniotwórczymi	185	R. Szczepanik — Izomeryczne monometylonafталeny Cz. I	211
		ZE ŚWIATA	216
		KRONIKA	217
		PRZEGLĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII	

Nowy adres Redakcji

Warszawa — ul. Foksal 18
tel. 6-85-84



ORGAN MINISTERSTWA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

М. Неселовский — Иосиф Сталин и достижения химической промышленности в СССР и в Польше	163
В. Плясура — Экономика металлических материалов в производстве химической аппаратуры	165
В. Плясура — Карбаты — новый материал в производстве химической аппаратуры	172
Ст. Минц и Р. Юхневич — Зависимость потенциала необратимого электрода от pH среды в качестве указателя антикоррозионной стабильности	176
Э. Пишингер — Проблема отходов в содовой промышленности	182
И. Злотовский и А. Брикман — Контроль безопасности работы радиоактивными веществами	185
А. Басинский и Ст. Якубовский — Новые методы количественного определения кадмия (ч. I)	190
З. Боярский — Идентификация кристаллических фаз дифракцией рентгеновских лучей	193
В. Киселев — Петрохимия и ее значение в хозяйственном прогрессе Польши	200
И. Якобсон — Определение условий восстановления кубовых красителей	206

БЮЛЛЕТЕНЬ НАУЧНО - ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ЦЕНТРОВ МИНИСТЕРСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Р. Щепаник — Изомерные монометилнафталены (ч. I)	211
ЗА РУБЕЖОМ	216
ХРОНИКА	217
БИБЛИОГРАФИЯ.	

Joseph Stalin and the Achievement of Chemical Industry in USSR and Poland — by M. Niesiolowski	163
Economy of Metal Construction Materials in Building Chemical Apparatus — by W. Plaskura	165
Karbates—New Construction Material for Chemical Apparatus — by W. Plaskura	172
Effect of pH of the Medium on the Potential of the Non-reversible Electrode as Indicator of Anticorrosive Stability — by St. Minc and R. Juchniewicz	176
Problem of Wastes in the Manufacture of Soda — by E. Pischinger	182
The Control of Safety in Working with Radioactive Substances — by I. Zlotowski and A. Brückman	185
New Methods of Quantitative Determination of Cadmium, Part I — A. Basiński and St. Jakubowski	190
Identification of Crystalline Phases Using X-Ray Diffraction — by Z. Bojarski	193
Petrochemical Industry and its Significance to the Economic Development of Poland — by W. Kisielow	200
Definition of Reduction Conditions of Vat Dyes — by I. Jakobson	206

BULLETIN OF RESEARCH CENTRES OF THE MINISTRY OF CHEMICAL INDUSTRY

Isomeric Monomethylnaphthalenes — by R. Szczepanik	211
FROM THE WORLD	216
CHRONICLE	217
BIBLIOGRAPHY	

Наш новый адрес

Redakcja Czasopisma
PRZEMYSŁ CHEMICZNY
Warszawa — Foksal 18

Our new address

Redakcja Czasopisma
PRZEMYSŁ CHEMICZNY
Warszawa — Foksal 18

Prenumerata roczna 108— zł, 1/2 roczna 54— zł.

Cena numeru 9— zł.

Zamówienia na prenumeratę oraz wpłaty przyjmują wszystkie urzędy pocztowe i listonosze.

„Zamówienia i przedpłaty na prenumeratę czasopism technicznych NOT, poczynawszy od 1 maja 1953 r., przyjmowane będą w nowych terminach: od dnia 11 każdego miesiąca do dnia 10 następnego miesiąca — na najbliższy okres kalendarzowy.

Na okresy miesięczne — co miesiąc.

Na okresy kwartalne — odpowiednio do dnia 10-go m-ca grudnia, marca, czerwca i września.

Na okresy półroczne — do dnia 10-go m-ca grudnia i czerwca.

Na okres roczny — do dnia 10-go m-ca grudnia.

To samo dotyczy przyjmowania prenumeraty przez Urzędy Pocztowe i listonoszy“.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

KOMITET REDAKCYJNY: mgr Akerman Karol, inż. Axt Marian, prof. Bretsznajder Stanisław, prof. Świętosławski Wojciech, prof. Urbański Tadeusz, prof. Zmaczyński Aleksander, inż. Zieliński Wacław, inż. Głowacka Maria.

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Foksal 18, tel. 6.85.84. Redaktor Naczelny inż. F. Wajngot.

Administracja: Warszawa, ul. Czackiego 3/5, tel. 6.74.61.

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

Podpisano do druku 20.IV.53 r. Druk ukończ. 23.IV.53 r. Obj. 3 1/2 ark. druk. 11,2 ark. wyd. Nakład 2272 + 35 egz. Papier druk sat. V kl. A1 60 g. Zakł. Graf. RSW „Prasa“, Warszawa, Smolna 12. Zam. 440. 4-B-14158.

JÓZEF STALIN o osiągnięcia przemysłu chemicznego w ZSRR i w Polsce

Imię Józefa Stalina zawsze związane zostanie z tymi wielkimi przemianami w świecie, które poprzez zwycięską walkę otworzyły nową epokę w dziejach ludzkości. Idee Marksa i Engelsa pogłębione i przekute w czyn przez założyciela partii bolszewików, organizatora i kierownika Wielkiej Rewolucji Październikowej Włodzimierza Lenina, znalazły genialnego współtwórcę a następnie kontynuatora w Józefie Stalinie.

W wyniku zwycięskiej Rewolucji Październikowej powstało pierwsze na świecie państwo robotników i chłopów.

Kierunki rozwoju nowego państwa wytyczył w jego zaraniu Włodzimierz Lenin. Wskazał on, iż dla utrwalenia zwycięstwa rewolucji i utworzenia społeczeństwa socjalistycznego należy dać nowemu państwu silną podstawę ekonomiczno-materiałną przez szybkie uprzemysłowienie kraju. Realizację tych wskazań podjął po śmierci Lenina Józef Stalin stojąc na czele Państwa Rad jako jego kierownik i sternik blisko 30 lat. Zacołany gospodarczo kraj jakim była carska Rosja pod światłym kierownictwem J. Stalina stał się jako Związek Socjalistycznych Republik pierwszą potęgą przemysłową świata.

Wodzowie zwycięskiej Rewolucji — Lenin i Stalin wskazywali narodom Związku Radzieckiego konieczność jak najszybszej odbudowy przemysłowej kraju. W latach 1922—1926 przemysł został już w poważnej mierze odbudowany a produkcja chemiczna w licznych gałęziach przekroczyła poziom produkcji sprzed 1913 roku.

W grudniu 1925 roku na XIV Zjeździe Partii Józef Stalin składając sprawozdanie polityczne Komitetu Centralnego ostrzegł, że chociaż przemysł i rolnictwo zostały już odbudowane ze zniszczeń wojennych, nie należy poprzestać na tych sukcesach, gdyż Związek Radziecki jest jeszcze w dalszym ciągu krajem gospodarczo zacołanym, w którym 2/3 produkcji dawało rolnictwo a tylko 1/3 przemysł.

Na zjeździe tym Stalin rzucił hasło będące realnym i konkretnym zadaniem Partii „przekształcić nasz kraj z rolniczego w przemysłowy, który by mógł wytwarzać niezbędne urządzenia techniczne o własnych siłach”. Zadania te były realizowane w rocznych planach gospodarczych. Mimo dalszych sukcesów w rozbudowie przemysłu ujawniły się w tym okresie poważne braki hamujące uprzemysłowienie kraju. Pierwszym był fakt, iż istniejące fabryki posiadały przestarzałe urządzenia techniczne, drugim dotkliwy brak fabryk budowy maszyn mogących zapewnić dalszą rozbudowę przemysłu, trzecim był brak przemysłu ciężkiego, gdyż fabryki istniejące stanowiły przeważnie przemysł lekki i konsumpcyjny. Okres ten wykazał również poważny niedorozwój przemysłu chemicznego. Aby wytyczyć właściwą drogę rozbudowy przemysłu chemicznego w oparciu o potrzeby gospodarki narodowej, rząd radziecki powołał w roku 1928 specjalny komitet do naukowego rozpracowania tego problemu.

W kwietniu 1929 roku na XV Zjeździe WKP(b), został uchwalony plan długofalowy, słynna pierwsza pięcioletnia. Plan ten zapoczątkował na wielką skalę budowę ciężkiego przemysłu w Związku Radzieckim. Zaczęły powstawać olbrzymie obiekty przemysłowe i energo-

tyczne jak Magnitogorska Huta Żelazna, Uralskie Zakłady Budowy Maszyn, Dnieprowska Elektrownia, wielkie zakłady samochodowe w mieście Gorki i Moskwie, zakłady traktorów w Stalingradzie i wiele innych.

Rozbudowa przemysłu chemicznego nie pozostawała w tyle. Rozpoczęto budowę wielkich kombinatów chemicznych (Bereznikowski i Solikamski), uruchomiono w zakładzie Czernoreczyńskim syntezę amoniaku, rozpoczęto budowę 5 nowych fabryk włókien sztucznych, kilku fabryk kwasu siarkowego i superfosfatów, uruchomiono dużą fabrykę dwuchromianu i syntezę.

Józef Stalin podsumowując w roku 1933 wyniki pierwszej pięcioletki na Plenum Komitetu Centralnego Partii mógł z dumą stwierdzić, że Związek Radziecki przekształcił się z kraju rolniczego w kraj przemysłowy, gdyż udział produkcji przemysłowej w całokształcie gospodarki narodowej wzrósł do 70% ogólnej wartości mimo równoczesnego poważnego postępu również i w dziedzinie rolnictwa. W tym czasie przemysł socjalistyczny stanowił już 99% całego przemysłu w kraju a rolnictwo socjalistyczne 90%.

Przemysł chemiczny w okresie pierwszej pięcioletki wykazał jeszcze większy rozwój niż przeciętny wzrost całego przemysłu Kraju Rad.

Udział przemysłu chemicznego wzrósł z 2,6% ogólnej wartości produkcji całego przemysłu w roku 1927/28 do 3,4% w roku 1932.

W styczniu 1934 roku został uchwalony drugi pięcioletni plan rozwoju gospodarstwa narodowego według którego wartość produkcji przemysłowej w stosunku do okresu sprzed 1913 roku miała wzrosnąć ośmiokrotnie. Realizacja tego planu zapewniła Związkowi Radzieckiemu pierwsze miejsce w Europie w dziedzinie produkcji przemysłu chemicznego, którego wartość w ogólnej strukturze przemysłu wzrosła z 3,4% w roku 1932 do 5,2% w roku 1936. Szczególny rozwój wykazał w tym okresie ciężki przemysł chemiczny, to jest nawozów sztucznych (wzrost 10-krotny), mas plastycznych, paliw syntetycznych i syntetycznego kauczuku.

Trzeci plan 5-letni został ustalony na lata 1938—1942 na XVIII zjeździe WKPb. Plan ten specjalny rozwój wyznaczał przemysłowi chemicznemu. Podwyższał on wartość udziału przemysłu chemicznego w stosunku do całego przemysłu z 5,2% w roku 1936 do 7,4% w roku 1942. Wskutek tego plan został nazwany pięcioletką chemii. W tym też czasie zostało powołane do życia Ministerstwo Przemysłu Chemicznego w ZSRR. — Plan ustalał 2-krotny wzrost produkcji nawozów sztucznych, 3-krotny mas plastycznych, 4-krotny lakierów nitrocelulozowych, 5-krotny środków ochrony roślin itd.

W myśl założeń trzeciej pięcioletki miano uruchomić 15 fabryk syntetycznego kauczuku, 7 fabryk kordów i opon, 2 fabryki syntetycznego paliwa a ponadto rozbudować kombinaty nawozów sztucznych, sody, kwasu siarkowego.

Plan ten w większej części został zrealizowany. Ukończenie pełnej jego realizacji przerwał zdradziecki napad hitlerowskich Niemiec na Związek Radziecki.

Wkrótce po zwycięstwie, w dniu 9 lutego 1946 r. Józef Stalin na zebraniu przedwyborczym w Moskwie nakreślił przed narodami ZSRR nowe olbrzymie zadania — od-

budowę i dalszą rozbudowę przemysłu oraz stworzenie społeczeństwa komunistycznego. — Rozpoczął się okres gigantycznych budowli komunizmu.

Przemysł chemiczny znów otrzymał wielkie zadania godne wspaniałych założeń IV pięciolatki.

Czwarty plan 5-letni z okresu lat 1946—1950 został również przedterminowo wykonany. W roku 1950 ogólny wzrost produkcji przemysłowej wyniósł 229% w stosunku do roku 1946. Przemysł Chemiczny wykazał wzrost jeszcze większy niż ogólna przeciętna np. w nawozach sztucznych — 301%, w kauczuku syntetycznym — 327%, w sodzie kaustycznej — 224%, w barwnikach — 237%, przy czym ilość rodzajów barwników ze 186 w roku 1940 wzrosła do 320 w roku 1950.

Omawiając wielkie zasługi Józefa Stalina, twórcy największego na świecie przemysłu w tym olbrzymiego przemysłu chemicznego w ZSRR, nie sposób nie wspomnieć o wielkiej pomocy jaką dotąd udzielił i w dalszym ciągu udziela Polsce Ludowej Związek Radziecki, z inicjatywą jej wodza Józefa Stalina, w dziele realizacji wielkich zadań planu 6 letniego. Obok pomocy przy budowie Nowej Huty, elektrowni w Jaworznie, cementowni w Wierzbicy i wielu innych wielkich obiektów naszego planu 6 letniego Związek Radziecki okazuje niemniej wielką pomoc w rozbudowie naszego przemysłu chemicznego.

Różne są formy pomocy Radzieckiej. Do najważniejszych zaliczyć należy dostawę całych kompletnych obiektów przemysłowych ze wszystkimi maszynami, urządzeniami produkcyjnymi i pełną dokumentacją techniczną i technologiczną. Wśród obiektów tych są takie jak: wielki kombinat azotowy, którego produkcja będzie większa niż produkcja Tarnowa i Chorzowa razem wzięta, mimo, że należą one do dużych fabryk tego typu — wielka fabryka sody, której zdolność produkcyjna również będzie znacznie większa od obecnie posiadanych przez Polskę dużych fabryk sody, wielki zakład produkcyjny karbidu o największych w świecie piecach karbidowych, wielka fabryka kwasu siarkowego, której produkcja będzie oparta o krajowy gips oraz dużo innych poważnych obiektów ciężkiej syntezy organicznej (między innymi fabryka syntetycznego kauczuku).

Drugą formą pomocy są dostawy poszczególnych maszyn czy agregatów produkcyjnych, szczególnie tych, które znajdują się na tzw. listach bojkotowych państw kapitalistycznych. Dotyczy to głównie budowy przez nas nowych oddziałów produkcyjnych syntezy organicznej m. in. fenolu.

Trzecią formą pomocy radzieckiej jest dokumentacja techniczna i technologiczna. Umożliwiła ona nam uruchomienie produkcji cennego sztucznego nawozu (granulowanej saletry amonowej oraz tzw. precypitatu). We dług tej dokumentacji rozbudowuje się również nasz przemysł elektrochemiczny i farmaceutyczny.

Jedną z niemniej ważnych form wszechstronnej pomocy Związku Radzieckiego jest pomoc fachowa. Objęła ona wszystkie ważniejsze gałęzie naszego przemysłu. Oto kilka przykładów konkretnych wyników tej pomocy:

- Przebudowa przestarzałych systemów komorowych w niektórych fabrykach kwasu siarkowego na nowocześniejsze wieżowe oraz intensyfikacja procesów produkcyjnych w istniejących fabrykach posiadających system wieżowy.
- Przeistawienie produkcji dotychczas wytwarzanych barwników na barwniki szlachetniejsze oraz wskazanie dróg do podwyższenia poziomu technicznego przestarzałych urządzeń tego przemysłu.
- Wykrycie rezerw produkcyjnych tkwiących w posiadanych przez nasz przemysł urządzeniach.
- Ekonomizacja procesów produkcyjnych, przykładem czego może być wprowadzenie do produkcji azotniaku dolomitu krajowego zamiast importowanego fluorytu.
- Skoncentrowanie produkcji i przetwórstwa tworzyw sztucznych pod jednym wspólnym zarządem.
- Organizacja własnej bazy budowy i montażu aparatury chemicznej.
- Ścisłe powiązanie pracy instytutów badawczych z potrzebami przemysłu chemicznego oraz ścisła konkretyzacja tematów badawczych, w wyniku czego powstały instytuty branżowe.

Poważną wreszcie formę pomocy dla inżynierów przemysłu chemicznego stanowi doskonała fachowa literatura radziecka, umożliwiająca wychowanie nowych kadr techniczno-inżynierskich i pogłębianie swej wiedzy przez fachowców naszego przemysłu.

Wszechstronność pomocy radzieckiej zapewnia nam pomyślną realizację zadań planu 6 letniego i rozbudowę naszego przemysłu w tempie i na skalę nieporównywalną z krajami kapitalistycznymi. O ogromie tej pomocy świadczy fakt, iż jedynie jedna jej forma, to jest dostawa nowych obiektów fabrycznych, przekracza wielokrotnie potencjał przedwojennego przemysłu chemicznego w naszym kraju. Tak więc wiele obiektów produkcyjnych przemysłu chemicznego w Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej, dając materialną podbudowę socjalizmu, utrwaląc będzie swym istnieniem i pracą pamięć wielkiego Stalina.

Zasługa Józefa Stalina dla naszego kraju i w rozbudowie naszego przemysłu chemicznego to dług wdzięczności zaciągnięty przez nasz naród wobec Jego pamięci. — Najwłaściwszą formą hołdu i spłaty tego długu to wyteżona i ofiarna praca. My wszyscy pracownicy przemysłu chemicznego musimy o tym pamiętać stale i na każdym kroku. Musimy operatywnie i energicznie walczyć o pełną realizację naszych planów inwestycyjnych, o postęp techniczny w naszym przemyśle, o pełną realizację planów produkcji, jej ekonomikę i jak największą wydajność pracy.

KLEMENT GOTTWALD

Prezydent Republiki Czechosłowackiej i Przewodniczący Komunistycznej Partii Czechosłowackiej zmarł po ciężkiej chorobie dnia 14 marca r. 1953 o godzinie 11 rano

W związku z niepowetowaną stratą, jaka spotkała naród czechosłowacki, Centralny Komitet Komunistycznej Partii Czechosłowacji, Rząd Czechosłowacji i Centralny Komitet Akcji Frontu Narodowego ogłosił odezwę do wszystkich pracujących Czechosłowacji; w której między innymi czytamy:

„Nastąpiły bardzo ciężkie chwile dla narodu czechosłowackiego. Wkrótce po zgonie wielkiego Stalina naród czechosłowacki znów poniósł niepowetowaną stratę. Zmarł ukochany wódz pracujących, najlepszy i najbardziej oddany uczeń Lenina i Stalina, ojciec naszej Republiki Ludowo-Demokratycznej.

Zmarł tow. Gottwald, który wskazał nam wielką perspektywę jasnej socjalistycznej przyszłości, perspektywę pokoju, dobrobytu i szczęścia narodu i codziennie nas uczył, jak budować socjalizm w naszej ojczyźnie“.

Dla uczczenia pamięci zmarłego Prezydenta Republiki Czechosłowackiej, Przewodniczącego Komitetu Centralnego Komunistycznej Partii Czechosłowacji, wybitnego działacza międzynarodowego ruchu robotniczego, przyjaciela narodu polskiego towarzysza Klementa Gottwalda Rada Ministrów Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej zgodnie z inicjatywą załóg robotniczych uchwaliła:

- Jeleniogórskie Zakłady Celulozy i Włókien Sztucznych „Celwiskoza“ przemianować na „Jeleniogórskie Zakłady Celulozy i Włókien Sztucznych imienia Klementa Gottwalda“.
- Kopalnię węgla kamiennego „Eminencja“ przemianować na kopalnię „Gottwald“.
- Statek motorowy Polskiej Marynarki Handlowej M/S „Warta“ przemianować na M/S „Prezydent Gottwald“.



Oszczędnościowa gospodarka tworzywami metalicznymi w budowie aparatury chemicznej

W. Plaskura

Omówiono możliwości zaoszczędzenia deficytowych i kosztownych tworzyw metalicznych w budowie aparatury chemicznej przez stosowanie lekkich i celowych konstrukcji, pokryć i wykładzin ochronnych oraz blach platerowanych.

Рассмотрены возможности экономного расходования дефицитных и дорогих металлических материалов в постройке химической аппаратуры применением легких и целесообразных конструкций, покрытий, предохранительных футеровок и плакированной жести.

The possibility of economy of expensive and deficient metals in the construction of chemical apparatus using appropriate light design, protective coatings, linings and plated sheets has been discussed.

W poprzednich referatach omówiono możliwości zastąpienia w budowie aparatury chemicznej tworzyw metalicznych innymi tworzywami naturalnymi i sztucznymi jak: drewno, kamienie naturalne (granit, diabaz, andezyt, bazalt itp.), szkło, wyroby ceramiczne, cementy i betony kwasotrwale oraz stosowanie na szeroką skalę syntetycznych tworzyw sztucznych. Te ostatnie tworzywa a w szczególności winidur, igelit PCU, tiokol, opanol, faolit, bakelit, a także guma i ebonit mogą dzięki swoim wysokim właściwościom antykorozyjnym nie tylko w szerokim zakresie zastąpić tworzywa metaliczne lecz także stworzyć nowe możliwości rozwojowe dla przemysłu chemicznego. Wykładziny ochronne z tworzyw winylowych i kauczukowych oraz żywic fenolowych są również poważnym środkiem do walki z niedoborem tworzyw metalicznych.

Wszędzie tam jednak, gdzie ze względu na wymogi i warunki ruchowe stosowanie tworzyw metalicznych jest konieczne, oszczędne ich stosowanie i zużycie jest wskazaniem naczelnym.

Sposoby zmniejszenia tego zużycia są różne: są one jednak natury tak specyficznej i zależą od tylu różnych czynników, że ujęcie ich w jakiegokolwiek przepisy konstrukcyjne jest niemożliwe.

Aparatura chemiczna, szczególnie w naszym rozwijającym się przemyśle, jest w większości przypadków prototypowa i tak różnorodna, że stale wyłania się konieczność gruntownego przeanalizowania jej pod względem doboru właściwego, a przy tym oszczędnego tworzywa.

Zasadnicze wytyczne prowadzące do zmniejszenia zużycia tworzyw metalowych dadzą się ująć w sposób następujący:

- a) właściwy i celowy dobór tworzywa (metalu lub stopu),
- b) lekkie, oszczędnościowe konstrukcje,
- c) dobór odpowiednich warunków i parametrów ruchowych (temperatury, ciśnienia, zmiana technologii, itd.),
- d) stosowanie pokryć i wykładzin ochronnych,
- e) stosowanie blach platerowanych,
- f) stosowanie chemicznych powłok niemetalicznych.

Celowy i właściwy dobór tworzywa

W wielu przypadkach można tworzywa trudniej dostępne, np. miedź, nikiel czy cynę, zastąpić tworzywami in-

nymi, łatwiej dostępnymi (np. glinem i ołowiem), względnie różnymi stopami, które wykazują nieraz wyższe właściwości mechaniczne i chemiczne i dają ponadto poważne oszczędności w zużyciu deficytowych metali. Tak np. zamiast miedzi można stosować brązy krzemowe, stale chromo-niklowe albo chromo-niklowo-molibdenowe, zamiast stali niklowych — stale chromowe lub chromo-molibdenowe, zamiast glinu — stopy glinu z magnezem, dalej stopy żelazo-krzemowe, stopy glinu z krzemem tzw. siluminy itd. Istnieje więc wiele możliwości zastąpienia deficytowego metalu innym metalem lub stopem łatwiej dostępnym, należy jedynie możliwości te dokładnie przeanalizować dla danych wymogów ruchowych i na tej podstawie powziąć odpowiednią decyzję.

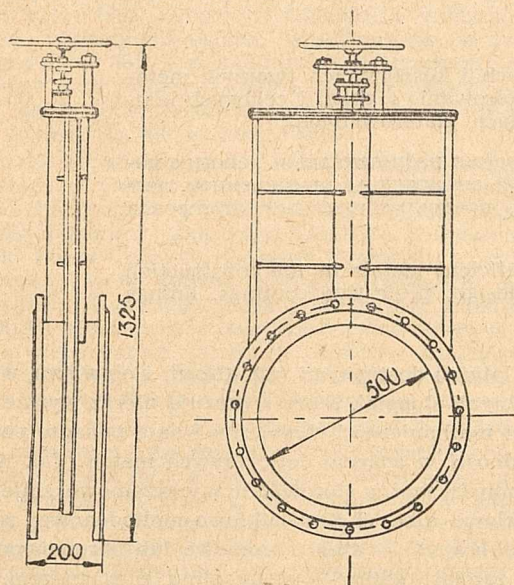
Dla przykładu można przytoczyć ciśnieniowy autoklaw z węzownicami i mieszałem wykonany dla jednego z zakładów chemicznych. Pierwotny projekt autoklawu z miedzi (ok. 2300 kg Cu) po przeanalizowaniu wszystkich chemicznych i mechanicznych wymogów zmieniono na projekt autoklawu ze stali chromo-molibdenowej (17% Cr + 2% Mo) uzyskując oszczędność 2300 kg Cu (wzmacnianie za ok. 210 kg chromu i 25 kg molibdenu). Po dalszych studiach zdecydowano się zastosować na płaszcz blachy stalowe platerowane warstwą stali chromo-molibdenowej zmniejszając jeszcze zużycie chromu do 80 kg i molibdenu do 9,5 kg.

Dobierając tworzywo należy również wziąć pod uwagę żywotność aparatury. Może się bowiem zdarzyć, że nawet znacznie skrócona żywotność aparatu opłaci się ze względu na korzyści uzyskane przez zaoszczędzenie tworzywa deficytowego. Jeżeli np. 25 000 kg miedzi, potrzebnych do wykonania aparatu rektyfikacyjnego, może być zastąpione stalową blachą cynowaną przy zużyciu 500 kg cyny, to mimo krótszej żywotności aparatu z blachy cynowanej uzyskanie oszczędności na miedzi będzie decydujące.

**L e k k i e , o s z c z ę d n o ś c i o w e
k o n s t r u k c j e**

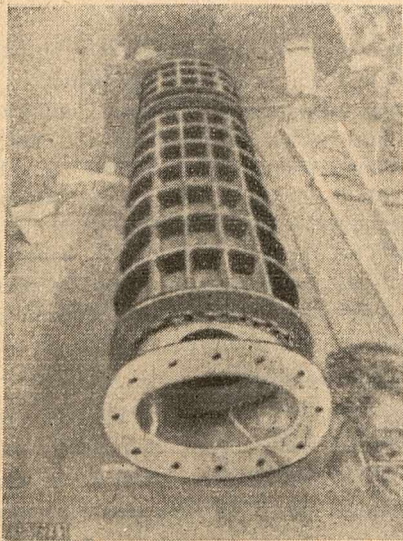
Duże oszczędności metalicznych tworzyw można uzyskać przez projektowanie lekkich konstrukcji spawanych, przez zmniejszanie grubości ścianek aparatów i wzmacnianie ich żebrami, przez stosowanie zespołów usztywniających przy spawaniu grzejnych płaszców parowych lub

wreszcie przez spawanie systemem „pikowania“ itd. Szczególnie stalowe żebra wzmacniające są często stosowanym sposobem wzmacniania aparatów, zbiorników, wież absorpcyjnych i rurociągów o dużych średnicach, narażonych na ciśnienie wewnętrzne, wzgl. dla zabezpieczenia ich przed wklęśnięciem przy depresji.



Rys. 1.

Na załączonych rysunkach podano kilka przykładów takich rozwiązań.



Rys. 2.

Rys. 1 przedstawia spawaną zasuwę dla tlenków azotu o ϕ 500 mm, o ciężarze 115 kg wobec 480 kg zasuwy z żeliwa kwasoodpornego; rys. 2 — zbiornik ciśnieniowy owalny wzmocniony żebrami stalowymi dla zaoszczędzenia ścianek ze stali chromo-niklowej; rys. 3 — suszarkę bębnową z płaszczem grzejnym spawanym sposobem pikowania.

Oszczędności jakie można uzyskać przez celową konstrukcję najlepiej zobrazuje niżej przytoczony przykład zaczerpnięty z danych katalogowych fabryk.

Reaktor o wymiarach ϕ 800 mm i $L = 1000$ mm z powierzchnią wewnętrzną wykonaną z miedzi, z parowym płaszczem grzejnym, może być wykonany na 4 różne sposoby, pokazane na rys. 4 abcd, a mianowicie:

Na rys. 4a — aparat wraz z płaszczem grzejnym wykonano w całości w miedzi. Jego maksymalne możliwości ruchowe: ciśnienie pary 10 atm, jej temperatura 180°; zużycie miedzi 890 kg;

Na rys. 4b — ścianki reaktora z blach platerowanych Cu, płaszcz ze stali. Możliwości ruchowe: ciśnienie pary 20 atm, temperatura pary 220°C; zużycie tworzyw: 23 kg Cu + 440 kg stali;

Na rys. 4c — aparat z blachy stalowej platerowanej Cu z naspawaną węzownicą grzejną. Możliwości ruchowe: ciśn. pary 225 atm, temperatura pary 374°; zużycie tworzyw: 23 kg Cu + 440 kg stali;

Na rys. 4d — aparat z blachy stalowej platerowanej Cu. Płaszcz grzejny — stalowy spawany sposobem „pikowania“. Możliwości ruchowe: ciśnienie pary 75 atm, jej temperatura 289°C; zużycie tworzyw: 23 kg Cu + 320 kg stali.

Z przytoczonego przykładu widać, że przez odpowiednią konstrukcję aparatu można osiągnąć znaczne oszczędności w zużyciu tworzyw deficytowych (zamiast 890 kg Cu tylko 23 kg Cu i 320 kg stali; razem 343 kg) oraz lepsze warunki pracy aparatu, bo dla ciśnienia pary 75 atm i temperatury 289° (zamiast 10 atm i 180°C).

Przy określaniu wielkości powierzchni wymiany ciepła w wymiennikach stosowanych prawie we wszystkich procesach chemicznych należy również ze względów oszczędnościowych przestrzegać zasadę właściwego ukształtowania i wymiarowania tych powierzchni w oparciu o najnowsze osiągnięcia nauki o wymianie ciepła.

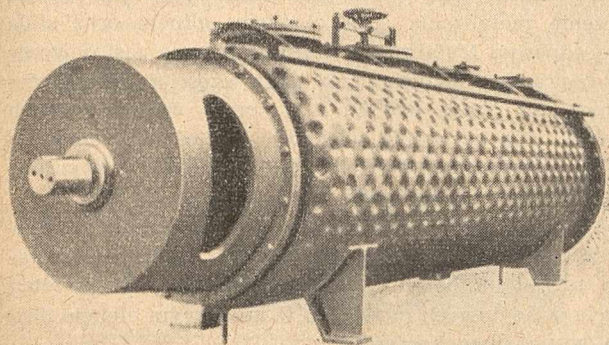
Dobór właściwych warunków i parametrów ruchowych

Sposób prowadzenia ruchu oraz parametry temperatury i ciśnieniowe mają duży wpływ na dobór tworzywa konstrukcyjnego i jego żywotność. Przejście z ruchu okresowego na ruch ciągły zmniejsza nie tylko wielkość aparatury ale niejednokrotnie i szybkość korozji. Częste płukanie i mycie oraz czyszczenie powierzchni, odgazowanie cieczy (np. wody kotłowej), oczyszczanie i osuszanie gazów, neutralizacja agresywnych substancji, eliminacja możliwości kondensowania się oparów, dodatek tzw. inhibitorów itp. — chroni również kotły, aparaty i przewody przed szybkim zniszczeniem.

Wylimitowanie powietrza przy procesach chemicznych pozwala uniknąć dla szeregu tworzyw konstrukcyjnych szkodliwego działania tlenu (rdzewienie, oksydacja).

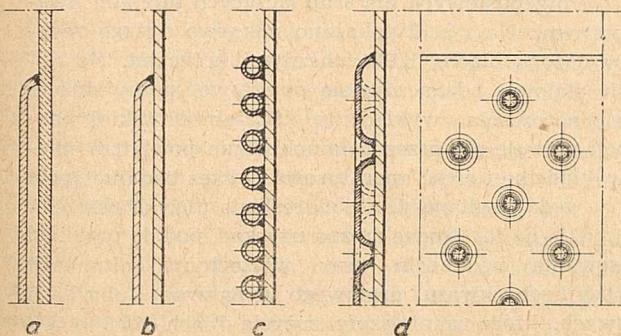
Zmiana parametrów ciśnieniowych i temperatury wpływa decydująco nie tylko na wymiary aparatów lecz także na dobór tworzyw i ich żywotność. Prowadzenie więc np. szeregu procesów chemicznych pod próżnią zmniejsza lub usuwa ich szkodliwe i atakujące działanie na skutek obniżenia temperatury wrzenia i kondensacji par. W próżni można suszyć niektóre sole, kwas borowy, chlorki magnezu, potaż itp. w stanie stałym tzn. w temperaturze poniżej temperatury ich topliwości, co pozwala uniknąć nagryzania ścian aparatów przez te sole w stanie stopionym. Odwrotnie — przez podwyższenie ciśnień i temperatur można nieraz znacznie zmniejszyć wymiary aparatów bez zwiększenia niebezpieczeństwa korozji. Na ogół jednak wzrost ciśnienia i temperatury zwiększa korozyjne działanie gazów. Tak więc np. wodór nie atakując stali przy ciśnieniu atmosferycznym w temperaturach do 350°C, atakuje ją natomiast silnie przy ciśnieniu

powyżej 300 atn. już w temperaturach rzędu 200°C. Podobnie nawet ślady tlenu w kotłach wysokociśnieniowych wywołują b. silną ich korozję.



Rys. 3.

Zmiana metody produkcyjnej może spowodować niejednokrotnie uniknięcie szeregu operacji wymagających stosowania tworzyw specjalnych. Jako typowy przykład można przytoczyć produkcję płynnych nawozów (roztworów mocznika lub saletry amonowej w ciekłym amoniaku wzgl. wodzie amoniakalnej), przy której unika się dalszej przeróbki amoniaku na sole nawozowe wymagającej dużego nakładu stali kwasoodpornych.



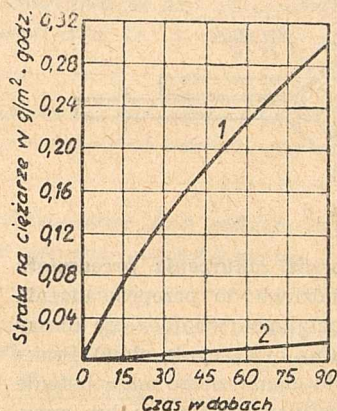
Rys. 4

Należy również wspomnieć tu o stosowaniu tzw. inhibitorów opóźniających korozję. Badania ostatnich lat wykazały, że istnieje szereg substancji nieorganicznych i organicznych, które dodane w niewielkich ilościach (dziesiątne lub setne części procentu) do roztworów chemicznych, ługów lub kwasów zmniejszają bez szkody dla nich samych do tego stopnia szybkość korodowania, że można nieraz wyeliminować z konstrukcji aparatu metal deficytowy wzgl. jego żywotność znacznie przedłużyć. Działanie inhibitorów polega na wytwarzaniu się na powierzchni metalu pod ich wpływem cieniutkich warstwek ochronnych (błonek). Do takich inhibitorów nieorganicznych stosowanych w ośrodkach obojętnych i zasadowych należą dla korozji anodowych: tlen, chromiany i dwuchromiany sodowe i potasowe, fosforany itp. zaś dla korozji katodowych — niektóre związki arsenu, niklu, cyny i magnezu. W środowiskach kwaśnych inhibitorami mogą być niektóre substancje organiczne, np. krochmal, klej, ekstrakty substancji roślinnych itp. Częstki koloidalne tych substancji są adsorbowane przez powierzchnię metalu i tworzą na niej ochronną warstewkę, która

zatrzymuje dalszy proces rozpuszczania metalu. Dobór inhibitorów należy dla każdego przypadku bardzo starannie przeprowadzić i to w zależności od natury chemicznej ośrodka, jego stężenia i temperatury. Przykład opóźnienia korozji stali w roztworze chlorku wapnia w obecności nieznacznej ilości inhibitora heksametafosforanu sodowego ¹⁾ (NaPO_3)₆ pokazano na wykresie 5.

Stosowanie pokryw i wykładzin metalicznych

Pokrycia i wykładziny metaliczne należą do ważnych sposobów antykorozyjnej ochrony tworzyw konstrukcyjnych. Mają one tę zaletę w porównaniu z innymi środkami ochronnymi, że ich własności fizyczne i chemiczne są zbliżone do tworzywa podstawowego i odznaczają się



- 1 — bez dodatku,
2 — z dodatkiem 0,016 g/l

Rys. 5

dużą mechaniczną odpornością. Podstawowym warunkiem jest otrzymanie zwartej i nieporowatej warstewki ochronnej dobrze i trwale przylegającej do tworzywa konstrukcyjnego. Wszelkie bowiem nawet najmniejsze pory mogą spowodować powstanie lokalnego ognia galwanicznego i wywołać korozję. W zależności od wzajemnego położenia metalu ochronnej powłoki i

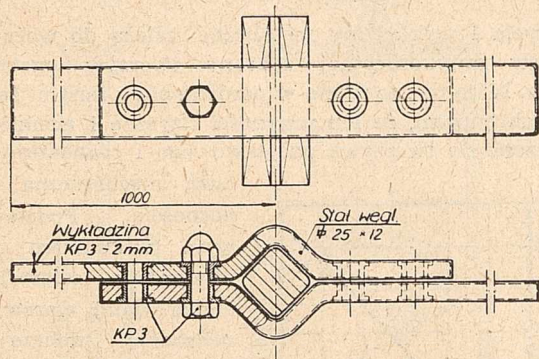
tworzywa konstrukcyjnego w szeregu napięciowym różniamy pokrycia anodowe (cynkiem, kadmem itp.) oraz pokrycia katodowe (cyną, miedzią, ołowiem, niklem itp.). Przy pokryciach anodowych zostaje pod wpływem ognia zaatakowana sama powłoka ochronna, przy katodowych — tworzywo konstrukcyjne.

Znane są różne metody otrzymywania pokryw ochronnych. Do najczęściej stosowanych należą: 1) galwanizacja, 2) metoda dyfuzyjna, 3) zanurzenie w roztopionym metalu, 4) metalizacja natryskowa.

Pokrycia galwaniczne otrzymuje się przez osadzanie metali za pomocą elektrolizy wodnych roztworów odpowiednich soli. Można na tej drodze otrzymać jedno- lub wielowarstwowe pokrycia. To ostatnie stosuje się bądź dla podwyższenia własności antykorozyjnych, bądź też dla zaoszczędzenia kosztownego metalu ochronnego. Pokrycia galwaniczne cechuje wysoka czystość i równomierna grubość warstwy, wadą ich jest pewna porowatość. Najczęściej stosuje się pokrycia stali cynkiem, kadmem, niklem, miedzią, chromem i ołowiem, przy czym dla przemysłu chemicznego mają szczególne znaczenie pokrycia chromem, ołowiem i miedzią. Ołów stosuje się przeważnie do pokrycia armatury stalowej. Pokrycia chromem odznaczają się dużą twardością i nieścieralnością.

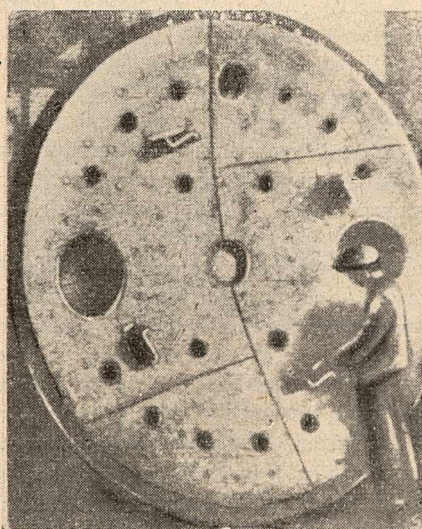
Pokrycia dyfuzyjne otrzymuje się na drodze dyfundowania w odpowiedniej temperaturze metalu chroniącego (znajdującego się przeważnie pod postacią proszku lub soli) do tworzywa konstrukcyjnego, na którego powierzchni powstaje warstewka ochronna. Proces dyfuzji nosi różne nazwy. Na przykład dyfundowanie cynku do żelaza zwane jest sherardyzowaniem, dyfundowanie proszku glinu zmieszanego z chlorkiem amonowym i cynkiem

do żelaza lub miedzi w temperaturze ok. 900°C — *kaloryzowaniem*, dyfundowanie proszku ze stopów glinu do żelaza w temperaturze ok. 1200°C — *aliterowaniem* itp. Dla przemysłu chemicznego pewne znaczenie mają powłoki dyfuzyjne z glinu, krzemu i chromu. Powłoki chromowe, otrzymywane na drodze termochromowania ($\sim 1100^{\circ}\text{C}$) ze sproszkowanych związków chromu lub w atmosferze gazów zawierających chrom, odznaczają się zwiększoną ognioodpornością.



Rys. 6

Powłoki otrzymywane przez zanurzenia przedmiotu w roztopionym metalu są możliwe do przeprowadzenia jedynie w przypadku, gdy metal pokrywający ma niższy punkt topliwości aniżeli stal (np. cyna, cynk, ołów). Praktyczne znaczenie dla przemysłu chemicznego mają jedynie powłoki stali ołowiem z dodatkiem antymonu lub cyny. Ten sposób stosuje się często do pokrywania ołowiem różnych mieszadeł, kurków, zaworów itp. dla roztworów kwasu siarkowego i siarczanów. Dla pokryć ołowianych o grubości większej ($s \leq 2$ mm) stosuje się metodę homogenicznego ołowiowania. Polega ona na tym, że na powierzchnię pobielaną nanosi się ołów w postaci roztopionych kropli. W ten sposób ołowiuje się ścianki aparatów, zbiorników itp.



Rys. 7

Metalizacja natryskowa polega na nanoszeniu roztopionego i rozpylonego metalu na powierzchnię przedmiotu. Przez metalizację można wprawdzie uzyskać powłoki o dowolnej grubości, jednak ich użyteczność dla przemysłu chemicznego jest bardzo ograniczona ze względu na porowatą warstwę ochronną, która powstaje z lu-

skowatej struktury zastygających kropelek. Jedynie przy dostatecznej grubości warstwy oraz starannym wykonaniu udaje się uzyskać ściśle i nieporowate pokrycia. Ze względu na dużą łatwość nakładania takich powłok w dowolnym miejscu metalizacja znajduje zastosowanie głównie do ochrony dużych zbiorników i konstrukcji w stanie zmontowanym. Dla przemysłu chemicznego ma pewne znaczenie metalizacja stali ołowiem, glinem oraz stałą kwasoodporną. Metalizacja znajduje szersze zastosowanie przy naprawie zużytych przez tarcie części urządzeń mechanicznych (wały, łożyska itp.) oraz wybrakowanych odlewów. Dla uzyskania większej zwartości i szczelności powłok metalicznych powleka się je lakierami lub sztucznymi żywicami (bakelitem).

Jakkolwiek pokrycia ochronne nie zapewniają tak długiej żywotności aparaturze, jak pełne tworzywa metalowe, to jednak pozwalają na b. znaczne zmniejszenie zużycia deficytowych metali, co w końcowym efekcie daje duże gospodarcze korzyści.

Znacznie pewniejszym sposobem zabezpieczenia tworzyw konstrukcyjnych przed korozją jest wykładanie aparatury stalowej cienką blachą z metalu lub ze stali kwasoodpornej. Konstrukcje takie, starannie wykonane, mogą zapewnić duże bezpieczeństwo ruchu oraz duże oszczędności na deficytowych tworzywach. Dla przymocowania wykładzin do tworzywa podstawowego stosuje się punktowe spawanie. Jako wykładziny są używane blachy chromoniklowe, miedź, tantal, ołów itp.

Przykłady wykonania wykładzin pokazano na rys. 6 i 7. Na rysunku 6 widać mieszadło stalowe wyłożone 2 mm blachą KP3 ze szczególnie starannym zabezpieczeniem otworów przepustowych dla śrub łączących tulejami kwasoodpornymi. Na rys. 7 pokazano nakrywę dużego reaktora wyłożoną blachą KP3 z licznymi króćcami. Na nakrywie stalowej odznaczają się punktowe spoiny służące do przymocowania wykładziny. Szczelność takiej konstrukcji próbuje się przez wdmuchiwanie powietrza między wykładziną i część aparaturową i przez badanie spoin i złączy wodą mydlaną. Dla podkreślenia dużych oszczędności, jakie na tej drodze można uzyskać, podaję przykład zastosowania wykładzin przy włazach na kolumnach absorpcyjnych kwasu azotowego w naszych fabrykach azotowych, które zmniejszyły zużycie blach KP3 o 5 t (przy 7 kolumnach).

Platerowane blachy

Platerowanie polega na sprasowaniu na gorąco lub zwalcowaniu dwóch metali: blachy stalowej jako podkładu z cienką blachą z metalu kolorowego lub ze stali kwasoodpornej. Otrzymane w ten sposób tworzywo jest jednolite. Przyczepność warstwy ochronnej do tworzywa podstawowego jest duża. Wywołana jest ona siłami mechanicznymi i częściowo dyfuzją obu metali. W przemyśle chemicznym stosuje się aparaturę wykonaną z blach platerowanych niklem, monelem, miedzią i stalami kwasoodpornymi.

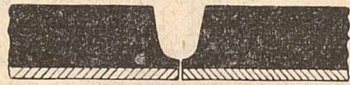
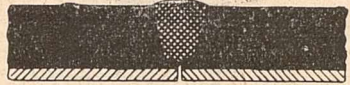
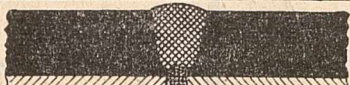
Grubość plateru*) dobiera się zależnie od potrzeb, przeważnie jednak w granicach 10 — 20% całej grubości tworzywa platerowanego. Ze względów spawalniczych nie stosuje się jednak grubości samej plateru (warstwy ochronnej nałożonej) niższej niż 0,6 mm, grubości zaś

*) W artykule pojęcie „platera“ oznacza cienką wykładzinę tworzywa konstrukcyjnego (podobnie jak np. patyna) dla odróżnienia od „plateru“ tj. całego przedmiotu platerowanego (np. noż).

całej blachy niższej niż 4 mm. Przy blachach o grubości ≥ 30 mm grubość plateru może być niższa od 10%. Ze względu na homogeniczność połączenia obu metali przewodność cieplna λ jest dobra i zbliżona do przewodności tworzywa podstawowego. — Np. blachy stalowe, platerowane do 10% tworzywem KP3 mają λ równe 47 kcal/m godz. 1° . Wytrzymałość na rozciąganie blach platerowanych jest przy platerach KP i niklowych nieco wyższa od wytrzymałości stali węglowej, przy miedzi zaś nieco spada.

grubości blach są stosunkowo małe, można całą spoinę wykonać z metalu, z którego wykonana jest platera. Jakość spoiny kwasoodpornej próbuje się w ten sposób, że powleka się ją roztworem siarczanu miedzi w kwasie siarkowym lub azotowym — przez co miejsca, w których przebija stal węglowa, są natychmiast widoczne, gdyż wydziela się na nich metaliczna miedź.

Blachy platerowane są w rękach doświadczanego konstruktora lub producenta aparatury chemicznej wdziecznym tworzywem i to nie tylko do budowy wysoko-

ope- racja	wykonywanie spoiny	Uwagi
1		wydtutowanie lub struganie krawędzi blach dla U-V lub X - spoiny
2		spawanie od strony stali węgl. pateczką lub elektrodą stalową
3		szlifowanie lub dtutowanie spoiny od strony wykładziny
4		spawanie spoiny od strony wykładziny pateczką lub elektrodą spec. (np. kwasoodp. dla plater KP3)

Rys. 8

Platerowane blachy dają się obrabiać na zimno i gorąco, ciąć, spawać, giąć, tłoczyć, wywijać na kołnierze itd. Przy łączeniu blach platerowanych trzeba pamiętać, że nie wolno nigdzie pozostawić tworzywa podstawowego bez ochrony metalem plateru, dlatego też wszystkie brzegi muszą być zalane spoiną lub obłożone wykładką z plateru. Najodpowiedniejszym sposobem łączenia blach jest spawanie gazowe lub elektryczne. Spawanie wymaga dużej wprawy i staranności wykonania. Przy spawaniu należy oddzielnie spawać obydwa tworzywa i uważać, aby przez nadmierne miejscowe przegrzanie nie nastąpiła silna dyfuzja obu tworzyw, zawartość bowiem żelaza w spoinie ochronnej zmniejsza jej odporność chemiczną. Dla przykładu podano na rys. 8 jeden ze sposobów spawania blach platerowanych oraz kolejność operacji spawalniczych⁹⁾. Po zukosowaniu krawędzi blach i zaspawaniu od strony tworzywa podstawowego (operacje 1 i 2) oczyszcza się szczelinę przez szlifowanie lub dtutowanie od strony plateru i zalewa się pateczką kwasoodporną. Można również spawać najpierw od strony plateru a następnie wykańczać spoinę od strony stali.

Przy spawaniu najpierw od strony tworzywa podstawowego należy zwrócić uwagę na staranne oczyszczenie spoiny od strony plateru, a szczególnie — na usunięcie przeciekłych na drugą stronę kropelek spoiny żelaznej, gdyż pozostawienie ich w spoinie kwasoodpornej może spowodować nieszczelność spoiny w ruchu.

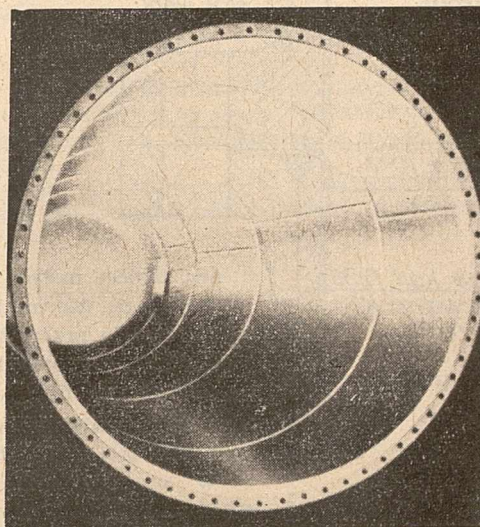
Technika spawania blach platerowanych niklem, miedzią lub stalami kwasoodpornymi jest różna i wymaga należytego przygotowania oraz doświadczenia.

Spoinę można wykonać łatwiej i staranniej, jeżeli istnieje obustronny dostęp do miejsca spawania.

Przy małych aparatach i rurach o małej średnicy spawanie jest możliwe jedynie od zewnątrz. Ponieważ jednak

jakościowej aparatury, ale również dla osiągnięcia dużych oszczędności w zużyciu drogich i trudno dostępnych tworzyw.

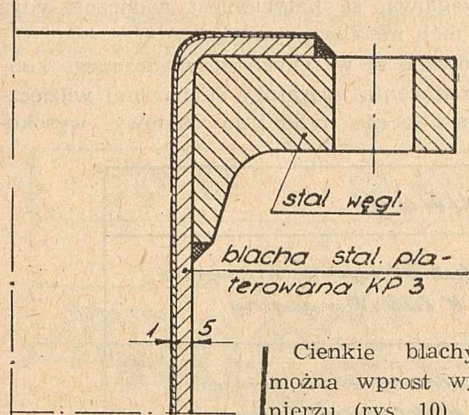
Korzyści ruchowe oraz oszczędnościowe, jakie można osiągnąć przy stosowaniu blach platerowanych, zostały już omówione poprzednio w przykładzie reaktora miedzanego, tutaj mogę dodać jeszcze, że np. przez przejście z blach kwasoodpornych na blachy platerowane można było na samych tylko rurociągach gazowych pewnej dużej aparatury kwasu azotowego, projektowanej przez Biprochem, zaoszczędzić około 50 t stali KP3.



Rys. 9

Dla zapoznania czytelnika z niektórymi typowymi szczegółami konstrukcyjnymi aparatury budowanej

z blach platerowanych zostaną poniżej omówione przykłady praktyczne. Na rys. 9 pokazano spawaną kolumnę wykonaną z blach platerowanych stałą kwasoodporną. Szczegóły połączeń rurociągów platerowanych względnie poszczególnych członów aparatu pokazano na rys. 10—12.

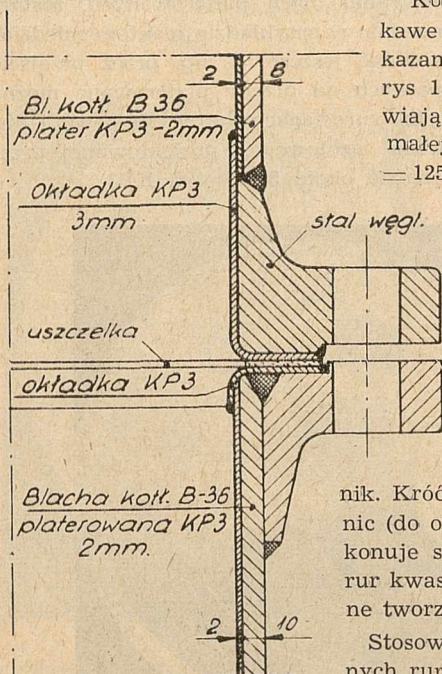


Rys. 10

■ spoina stal w.

Cienkie blachy platerowane można wprost wywijać na kątnierzu (rys. 10), przyspawanym wzgl. luźnym. Na rys. 11 pokazano 2 sposoby połączenia rury platerowanej z kątnierzami z szyjką. W jednym i drugim przypadku zastosowano okładki ochronne kwasoodporne, przyspawane z jednej strony do plateru, z drugiej do kątnierza. Połączenie kątnierzowe dla wyższych ciśnień (~20 atn) pokazano na rys. 12. Króciec rurowy z blach platerowanych przyspawany do dennicy aparatu ciśnieniowego jest zakończony u góry toczonym na wpust pierścieniem kwasoodpornym. Kątnierz rurociągu przyłączonego do króćca posiada analogiczny pierścień kwasoodporny z wypustem. Na rysunku widać staranne osłonięcie spoin (np. na dennicy) okładkami kwasoodpornymi. Podobne połączenia na wpust i wypust stosuje się dla aparatów próżniowych.

Konstrukcyjnie ciekawe rozwiązanie pokazano również na rys. 13 i 14. Przedstawiają one króciec o małej średnicy ($\phi = 125$ mm) oraz wier-



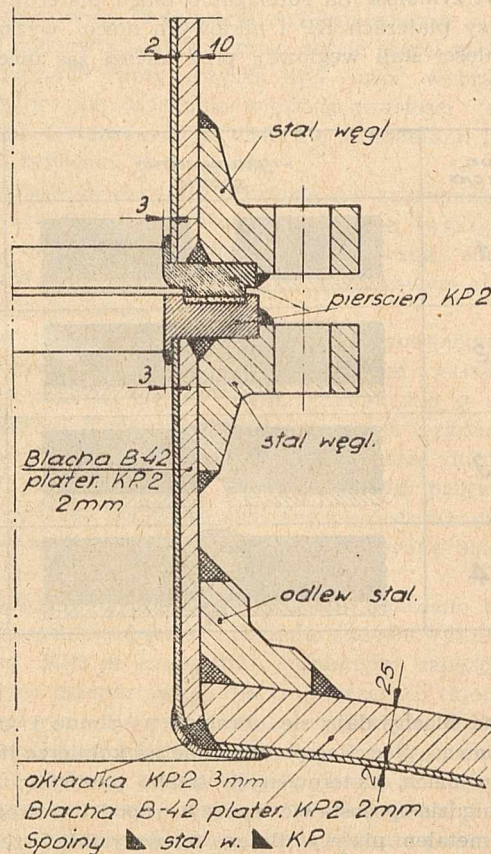
Spoiny ■ stal w. ■ KP

rys. 11

nich. Króćce małych średnic (do ok. 250 mm) wykonuje się przeważnie z rur kwasoodpornych (pełne tworzywo).

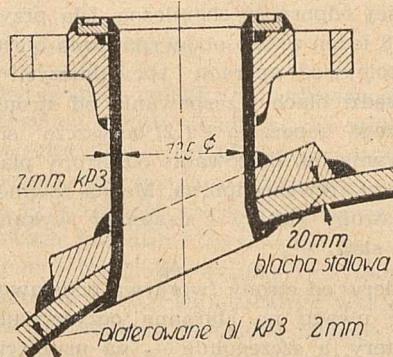
Stosowanie platerowanych rur i den sitowych w wymiennikach ciepłych pokazano na rys. 15 i 16. Na rys. 15 pokazano wymiennik ciepły, wykonany z rur miedzianych, wwalcowanych w dno sitowe ze stali węglowej i polutowanych z wykładziną miedzianą tego dna. Takie

rozwiązanie pozwala na spawanie elektryczne dna ze stalowym płaszczem aparatu i dopuszcza wyższe ciśnienia i temperatury ruchowe. Inne rozwiązanie konstrukcyjne z zastosowaniem rurek platerowanych od strony zewnętrznej w płaszczu również platerowanym pokazano na rys. 16.



Rys. 12

Blachy platerowane można również łączyć (spawać) bezpośrednio z blachami ze stali węglowej. Można więc pewną część aparatu w razie potrzeby wykonać z blachy platerowanej, dalszą zaś ze zwykłej blachy stalowej. Może to mieć znaczenie np. przy kolumnach rektyfikacyjnych, przy aparaturze w przemyśle spożywczym itp.



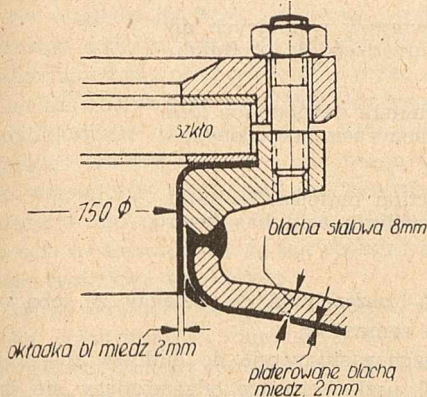
Rys. 13

Przemysł krajowy rozpoczął już produkcję blach platerowanych, na razie produkuje się blachy z platerą kwasoodporną (KP).

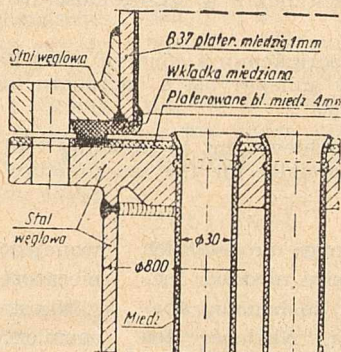
Chemiczne powłoki niemetaliczne

Specjalną grupę powłok ochronnych na metalach stanowią cienkie warstewki, otrzymane na drodze tzw. pasywacji powierzchni przez zanurzenie lub traktowanie przedmiotów wodnymi roztworami kwasów lub soli. Tak więc przez trawienie metali w ośrodku silnie oksydują-

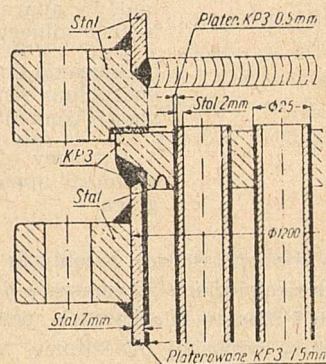
cym powstaje na powierzchni ochronna warstewka tlenków, odznaczających się większą odpornością na korozję chemiczną aniżeli sam metal. Proces ten zwany oksydowaniem przeprowadza się np. dla stali w mieszaninie saletry i MnO_2 lub w strumieniu pary wodnej po podgrzaniu



Rys. 14



Rys. 15



Rys. 16

do 900°; dla glinu w roztworach soli manganowych i chromianów; dla magnezu — w roztworach kwasu azotowego i dwuchromianu potasu itd.

Dobre wyniki daje również tzw. fosfatowanie polegające na działaniu roztworów kwaśnych fosforanów metali lub kwasów na powierzchnię metalu. Fosfatowanie nosi różne nazwy, jak parkeryzacja, bonderyzacja, atramentowanie itd. Pasywne warstewki ochronne otrzymane przez oksydowanie lub fosfatowanie, jakkolwiek wykazują zwiększoną odporność chemiczną, są jednak ze względu na swą minimalną grubość krótkotrwałe, szczególnie w ośrodkach intensywniej działających i dlatego też stosuje się je albo w środowiskach słabo agresywnych albo też jako wstępną operację przed nałożeniem innych powłok ochronnych (szczególnie lakierów nitro-lub acetoce-lulozowych).

Należy również wspomnieć o dobrym i wypróbowanym sposobie zabezpieczenia glinu przed korozją chemiczną przez tzw. anodyzowanie. Metoda anodyzowania glinu polega na elektrolitycznym wytworzeniu na jego powierzchni warstewki wodorotlenków glinu odznaczającego się dużą twardością i odpornością na ścieranie, wysokim przewodnictwem elektrycznym i doskonałymi własnościami antykorozyjnymi na działanie różnych chemikali i gazów np. wody morskiej, alkoholi, tłuszczów, benzyny, amoniaku i jego związków, kwasu octowego, mlekowego, karbolowego, kwasów tłuszczowych, rozpuszczalników itd.

Ten, dość zresztą pobieżny, przegląd środków i sposobów stojących dziś do dyspozycji dla bezpośredniej ochrony tworzyw metalicznych przed korozją chemiczną, a zwłaszcza nieco obszerniejsze omówienie znaczenia i technologii blach platerowanych, które są bezspornie

nowoczesnym tworzywem o szerokiej skali zastosowań, ma na celu:

1. Zorientowanie konstruktorów, wytwórców i użytkowników aparatury chemicznej (ruchowców) w istniejących możliwościach zwalczania trudności w zaopatrzeniu w metale deficytowe naszego przemysłu aparaturowego.
2. Wskazanie na konieczność i sposoby prowadzenia oszczędnościowej gospodarki tworzywami metalicznymi mającej zasadnicze znaczenie dla bilansu gospodarczego naszego budującego swój wielki przemysł państwa.

L i t e r a t u r a

1. I. J. Klinow, Korozja aparatury chemicznej oraz tworzywa odporne na korozję, Warszawa 1952.
2. M. Jaworek, Specjalne materiały konstrukcyjne w przemyśle chemicznym, Warszawa (w druku).
3. Wł. Plaskura, Ochrona tworzyw konstrukcyjnych w budowie aparatury chemicznej, Warszawa 1952.
4. W. Machu, Metallische Ueberzüge, Leipzig 1943.
5. K. Pajewski, Walka z korozją metali, Warszawa 1949.
6. K. Pajewski, Walka z korozją żelaza, Warszawa 1949.
7. B. Trautman, Dechema Monographien Bd 10. Plattierte Stahlbleche in chem. Apparatebau, Berlin 1939.
8. VDI, Sonderheft, Konstruieren in neuen Werkstoffen (1942).
9. Deutsche Edelstahlwerke AGThyssen. — Plattierungen mit Remanit oder Thermax, Krefeld (katalog).

Konferencja „Nowe tworzywa w budowie aparatury chemicznej” i wystawa zastosowania tych tworzyw odbędą się w dniach 3 – 4 maja b.r. w gmachu NOT, Warszawa – Czackiego 3/5

Karbaty — nowe tworzywa w budowie aparatury chemicznej

W. Plaskura

Podano przegląd ostatnich osiągnięć na polu stosowania tworzyw węglowych do budowy aparatury chemicznej, a w szczególności do budowy urządzeń dla produkcji kwasu solnego.

Описаны большие достижения в области применения угольных материалов для постройки химической аппаратуры в частности для производственных оборудований соляной кислоты.

A survey of recent achievement in applying coal construction material to build chemical apparatus especially for the manufacture of hydrochloric acid has been given.

Olbrzymi rozwój przemysłu chemicznego w ostatnich dziesięcioleciach powiększa z dnia na dzień niedobór metali i stopów szlachetnych, potrzebnych do budowy aparatury odpornej na korozję chemiczną. Niedobór ten zmusza techników i naukowców do poszukiwania nowych tworzyw, które z jednej strony zastąpiłyby tworzywa metaliczne, z drugiej zaś umożliwiały prowadzenie procesów trudnych pod względem ruchowym i korozyjnym.

W dziedzinie produkcji kwasu solnego dotychczas stosowane tworzywa (kamionka i szkło), jakkolwiek bardzo odporne na korozję w tym środowisku, okazały się ze względu na niską przewodność cieplną już niewystarczające dla dużych instalacji przemysłowych. Jeśli bowiem już przy produkcji 6 t/24 godz. kwasu solnego 20° Bé potrzeba dla samej absorpcji ok. 70 m² powierzchni turyli kamionkowych, to można sobie wyobrazić instalację, wykonaną z kamionki dla budowanych obecnie urządzeń o wydajności 150—200 t HCl/24 godz. wymagających kondensacyjnej powierzchni turyli ok. 2000 m². Instalacja taka byłaby nie tylko b. rozległym i trudnym w ruchu obiektem, ale i koszty jej budowy byłyby niewspółmiernie wysokie.

Tego rodzaju trudności stały się bodźcem do szukania tworzywa, które by, będąc odporne na korozję HCl, odznaczało się jednocześnie wysokim przewodnictwem cieplnym oraz pozwalało na osiąganie dużej wydajności w zwartych, tanich i zajmujących mało miejsca kompleksach. Wymagania te doprowadziły do zastosowania tantalu lub stopów żelaza z krzemem i molibdenem, jak Mosileks, Antichlor (ZSRR) lub Chlorimer, Hasteloy (Ameryka).

Aparaty z tantalu są odporne na działanie kwasu solnego w każdej temperaturze i w każdym stężeniu, różnych mieszanin HCl oraz na działanie wody królewskiej. Ponadto tantal jest odporny na wszelkie organiczne i nieorganiczne mieszaniny z kwasem solnym o temperaturze poniżej 80°C z wyjątkiem mieszanin zawierających kwas fluorowodorowy lub wolny bezwodnik kwasu siarkowego.

W Europie próbowano początkowo dla absorpcji kwasu solnego zastąpić kamionkę szkłem, gdyż cieńsze ścianki aparatury szklanej wpływały korzystnie na wymianę ciepła. W tym celu budowano kolumny szklane o wysokości 6 m z chłodzeniem wodnym przypominające chłodnice Liebiga. Dla produkcji 6 t/24 godz. kwasu solnego 20° Bé instalowano 8 takich kolumn połączonych równolegle i zajmujących b. mało miejsca. Słabym punktem takich instalacji była ich niska wytrzymałość na zmiany temperatury (pękanie szkła) oraz starzenie się gumy uży-

wanej do połączeń i uszczelnień, co pociągało za sobą konieczność ciągłych remontów.

W ostatnich latach zastosowano do budowy aparatury chemicznej węgiel uszlachetniony odznaczający się dużym przewodnictwem cieplnym przy równoczesnej wysokiej odporności chemicznej. Węgiel uszlachetniony wyrabiany jest ze specjalnych mieszanek węglowych. Odpowiednio dobrane surowce węglowe (węgiel, koks itp.) poddawane są najpierw obróbce termicznej, następnie mielone na grupy ziarn odpowiedniej wielkości i wymieszane na gorąco z płynnym lepikiem składającym się zazwyczaj z paku i smoły preparowanej. Starannie przystosowaną i ugniecioną masę węglową kieruje się z kolei do pras hydraulicznych, w których formują się odpowiednie kształtki. Następnie kształtki wypala się bez dostępu powietrza w temp. 1300—1400°C. Wypalanie musi być bardzo powolne i trwa zwykle kilka tygodni. Ma ono na celu takie skoksowanie lepika, aby powstałe pory miały jak najmniejszą objętość. W przypadkach, gdy zależy nam na szczególnie wysokiej przewodności cieplnej wzgl. elektrycznej, stosuje się dodatkową operację, a mianowicie grafitowanie. Odbywa się ono w piecach elektrycznych w temp. około 3000°C.

Kształtki po wypaleniu mogą być obrabiane mechanicznie dla nadania im potrzebnych wymiarów. Można je ciąć, wiercić, strugać, gwintować, szlifować a nawet kleić.

Najważniejsze własności fizyczne wyrobów z węgla uszlachetnionego przedstawiają się następująco:

ciężar właściwy	1,8—2,2 g/cm ³
wytrzymałość na ściskanie	150—500 kG/cm ²
wytrzymałość na rozciąganie	80—150 kG/cm ²
przewodność cieplna (λ)	do 130 kcal/m godz 1°

Ponadto wyroby węglowe odznaczają się wysokim przewodnictwem elektrycznym oraz małym współczynnikiem wydłużalności cieplnej. Ta ostatnia właściwość czyni je odpornymi na gwałtowne zmiany temperatury.

W przemyśle chemicznym wyroby węglowe były stosowane od dawna, głównie w elektrotermii jako elektrody piecowe. Zastosowanie ich do budowy aparatury chemicznej, pomimo dużej odporności na korozję, było jednak ograniczone z powodu przepuszczalności zarówno dla gazów jak i dla cieczy. Porowatość tego tworzywa jest dosyć znaczna, gdyż pojemność por wynosi 10 do 20%. W ciągu ostatnich kilku lat zdołano jednak pokonać te trudności przez odpowiednią impregnację kształtek węglowych różnymi sztucznymi żywicami. Wyroby węglowe w ten sposób uszlachetnione stają się nieprzepuszczalne. Na rynkach światowych tworzywa te noszą

różne nazwy jak np. „Karbaty“, Iгурит“, „Delanium“ itd.

Wspólną wadą wszystkich powyższych tworzyw jest ich stosunkowo niska wytrzymałość na wysoką temperaturę, która osiąga na ogół granicę około 180°C. Jednak wysokość tej granicy stale się podnosi.

Ze względu na brak bliższych danych dotyczących różnego rodzaju karbatów zajęę się w dalszym ciągu tylko iguritem, produkowanym przez „Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld“ — NRD, którego właściwości zostały opublikowane w czasopiśmie „Chemische Technik“. Jakkolwiek właściwości iguritu nie można uogólniać i odnieść do wszystkich wyrobów grafitowych, to jednak informacje o nim pozwolą na zorientowanie się w możliwościach stosowania tego tak cennego pod każdym względem tworzywa węglowego.

Igurit odznacza się dużą odpornością chemiczną, wysoką przewodnością cieplną (λ) oraz wytrzymałością na gwałtowne zmiany temperatury. Właściwości te predestynują go do budowy różnego rodzaju wymienników ciepłych, absorberów, kolumn destylacyjnych, chłodnic, kondensatorów itp. Pierwsze wyroby iguritowe były produkowane z „Iguritu S“ lub jego odmian — iguritu ubijanego (Stampfigurit S) i lanego. Właściwości fizyczne i chemiczne iguritu S podano w tablicach 1—3. Igurit S jest trwale odporny na działanie temperatury w zakresie od b. niskich (poniżej 0°C) aż do + 180°C. Przy temperaturach powyżej + 250°C „Igurit S“ eksplodował. Pochodziło to stąd, że powyżej tej temperatury następował gwałtowny rozkład żywic, a ich odgazowanie w porach powodowało rozsądzenie tworzywa. Pomimo to można było stosować to tworzywo dla temperatur nawet do 500°C i więcej po stronie gazu, byle tylko temperatura ścianek nie wzrosła powyżej 180°C. Jest to możliwe, gdyż przy intensywnym chłodzeniu wodą i wysokiej przewodności cieplnej iguritu (λ) temperatura ścianek będzie leżeć raczej w pobliżu temperatury wody aniżeli gazu. Wykorzystując te właściwości można np. rury iguritowe z przepływającą wewnątrz nich cieczą ogrzewać gazem. „Igurit S“ nie nadawał się jednak do pracy w środowiskach utleniających (tabl. 2). Dopiero ostatnio, przez dalsze udoskonalenia i doświadczenia produkcyjne oraz po wprowadzeniu nowych mas plastycznych jako wypełnienia por grafitu, uzyskano nową odmianę iguritu, na-

zwanego „Igurit AS“, którego właściwości przewyższają znacznie właściwości poprzednich gatunków. Zasadniczą zaletą „Iguritu AS“ jest trwała wytrzymałość na temperaturę do 300°C oraz zwiększona odporność chemiczna (tabl. 2). Przy „Iguricie AS“ nie zachodzi w ogóle zjawisko eksplozywnego rozkładu, a jedynie w temperaturach wyższych w obecności powietrza następuje po kilkunastu minutach powolne zwęglenie z równoczesnym paleniem się. „Igurit AS“ wytrzymuje również krótkotrwałą temperaturę ok. 1000°C. Poniżej podano w tablicach 1—3 zestawienie właściwości fizycznych i chemicznych dla różnych odmian iguritów. Tablice wzięto z artykułu dr inż. Bopp opublikowanego w „Chemische Technik“ Nr 7/1952.

Tablica 1

Współczynniki przewodności cieplnej λ różnych tworzyw

Współczynnik przewodności cieplnej λ kcal/m godz. 1°			
stale 18/8 (CrNi)	20	igurit ubijany lub	
stal (1% C)	40	lany (SiAS)	0,2—2,0
ołów	30	igelit (polichlorek	
tantal	47	winyłu)	013
glin (Al)	110—190	porcelana (twarda)	1,3
miedź	330	szkło	0,5—0,6
igurit S lub AS (20°C)	75—90	szkło jenańskie 16.III	0,828
igurit S lub AS (150°C)	120		

Z tablicy 1. widać, że igurit ma współczynnik przewodności cieplnej ok. 6 razy wyższy od stali chromoniklowej, 3 razy wyższy od stali węglowych i przeszło 2 razy wyższy od tantalu. Wykorzystując tę wysoką przewodność cieplną oraz w oparciu o naukowe zasady wymiany ciepła, dr Heyder i dr Springemann (Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld 1942 r.) zaprojektowali i opatentowali nowy typ wymienników ciepłych tzw. wymienników skrzynkowych (rys. 1 i 2).

W wymiennikach skrzynkowych zarzucono powszechnie stosowaną koncepcję wymiany ciepła w rurach przechodzących na kształt skrzynkowy o płaskich kanałach przepływowych. Kształt taki jest lepiej dostosowany do charakteru tworzywa węglowego i jego właściwości konstruktywnych. Na wymiennikach tego typu uzyskano wysokie sprawności ruchowe. I tak np. na podstawie pomia-

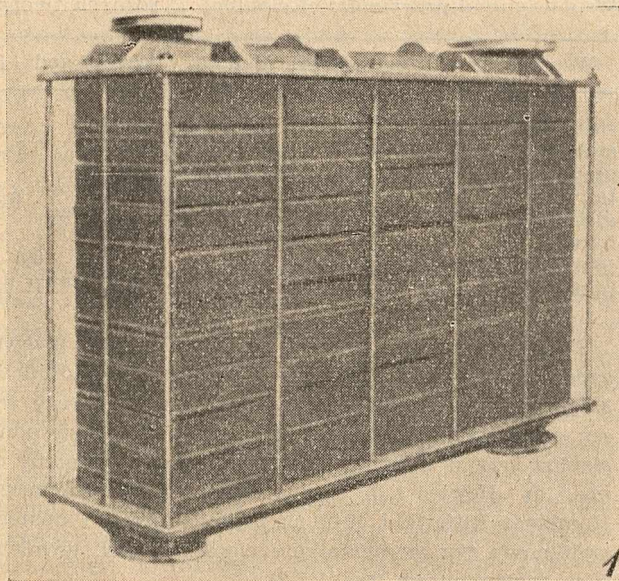
Tablica 2.
Odporność chemiczna iguritu

I g u r i t S	I g u r i t AS
o d p o r n y n a :	o d p o r n y n a :
kwasy solne wszystkie wodne roztwory związków nieorganicznych gorący 10% roztwór sody „ roztwór NH_3 „ woda chlorowa zimny skoncentrowany kwas siark. gorący 60% kwas siarkowy zimne rozpuszczalniki organ. gorące węglowodory gorące chloro-pochodne węglowodorów kwas fluorowodorowy zimny, gorący, gazowy temperatury do 180°	jak igurit S i ponadto: ługi alkaliczne rozcieńczone i skoncentrowane zimne i wrzące podchloryny roztwory kwasu chromowego aceton octan amylov anilina kwas octowy (lodowy) czterohydrofuran skoncentrowany kwas siarkowy do 70°C kwas azotowy (różne koncentracje i temperatury) temperatury do 300°
n i e o d p o r n y n a :	
silne ługi i mocne środki utleniające jak kwas azotowy, chromowy itp. podchloryny aceton octan amylov anilina gorący skoncentrowany kwas octowy (lodowy kwas octowy)	

rów ruchowych dr inż. Bopp²⁾ podaje, że na jednej z iguritowych chłodnic płytowych przy schładzaniu roztworu o dużej zawartości kwasu solnego od temperatury początkowej 80–90°C do temperatury 30–40°C uzyskano globalny współczynnik przechodzenia ciepła $K = 800\text{--}1000 \text{ kcal/m}^2 \text{ godz. } 1^\circ$. W innym przypadku po zastąpieniu kondensatora rurowego o powierzchni 180 m² wykonanego ze stali chromoniklowej V 4A trzema kondensatorami iguritowymi o łącznej powierzchni 33 m² uzyskano K w granicach 1540–2110, przeciętnie 1770 kcal/m² godz 1°. Zamiana taka była możliwa gdyż stosunek λ iguritu do λ stali V4A wynosi $110:20 = 5,5$ co odpowiada stosunkowi powierzchni obu wymienników:

$$180 (V4A) : 33 (\text{igurit}) = 5,46$$

Odporność chemiczną iguritu S i AS podano w tablicy 2.



Rys. 1. Absorber HCl z iguritu

Z powyższej tablicy widać, że przez wprowadzenie odmiany AS poszerzono znacznie możliwości stosowania tego tworzywa, oraz że tablica 2 nie wyczerpuje wszystkich możliwości zastosowania iguritu. Podane w tablicy właściwości antykorozyjne odnoszą się do 6 różnych gatunków iguritu, a mianowicie S, AS oraz ubijanych i lanych odmian S i AS.

Właściwości fizyczne iguritów S i AS zestawiono w tablicy 3.

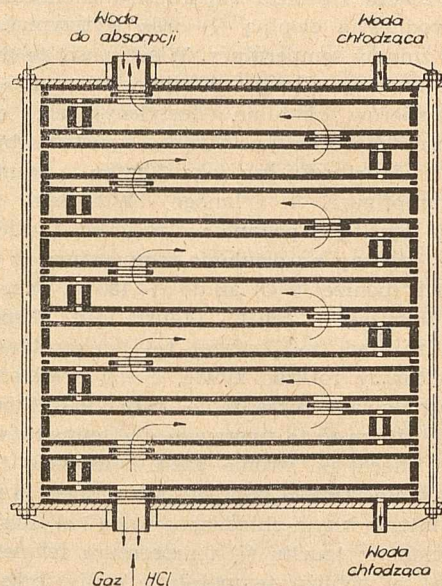
Tablica 3.

Fizyczne własności iguritów S i AS

Cieężar właściwy	1,8 — 1,9 g/cm ³
wytrzymałość na ściskanie	650 — 900 kG/cm ²
„ „ rozciąganie	80 — 160 kG/cm ²
„ „ zginanie	160 — 250 kG/cm ²
moduł elastyczności	70 000 — 100000 kG/cm ²
odporność na temperatury	
Igurit S	do 180 °C
Igurit AS	do 300 °C
współczynnik przewodności cieplnej	
dla 20 °C	70 — 90 kcal/m godz. 1°
dla 150 °C	120 „
(dla iguritu lanego i ubijanego)	0,2 — 2,0 „
liniowe wydłuż. cieplne	5,6 — 6,5 · 10 ⁻⁶
odorność elektryczna	8 — 12 · 10 ⁻⁶ Ω m

Dla uzupełnienia danych tablicy 3 można dodać, że rury iguritowe o średnicach od 30 do 50 mm wytrzymują wewnętrzne ciśnienie 12 do 20 atm (przy 20°C), a ponadto, że odmiany iguritu (ubijany i lany S i AS) posiadają ciężar właściwy 1,3 do 1,5 g/cm³, zaś współczynnik przewodności cieplnej — 0,2 do 2 kcal/m. godz. 1°. Z tabeli tej widzimy również, że igurit cechuje niski współczynnik liniowej wydłużalności cieplnej. Właściwość tę należy uwzględnić przy wszystkich konstrukcjach, w których tworzywo to występuje w połączeniu z innymi tworzywami. W tych przypadkach należy stosować różnego rodzaju kompensacje.

Możliwości stosowania iguritu S i AS oraz różnego rodzaju karbatów są szerokie. Można z tych tworzyw budować całe aparaty lub tylko poszczególne ich części.



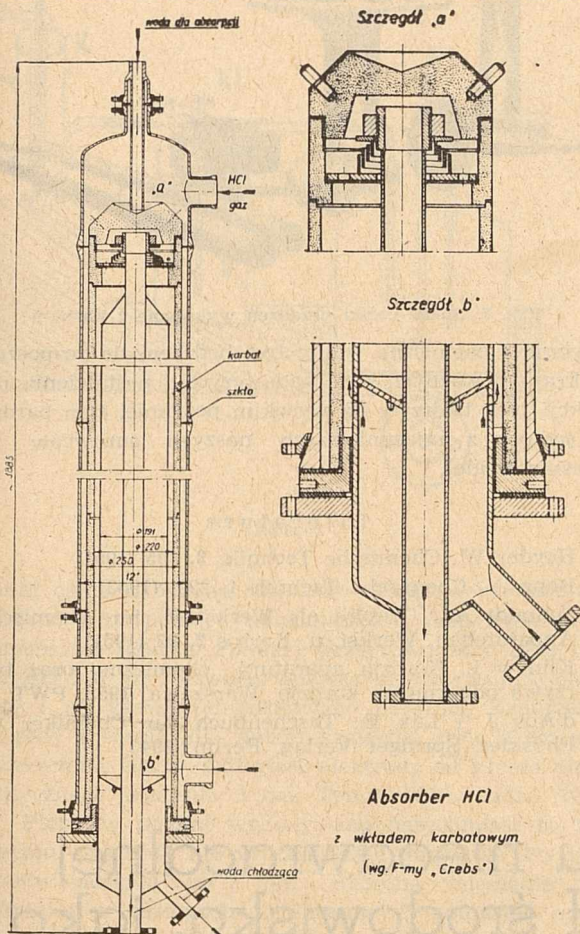
Rys. 2.

Można więc budować wymienniki ciepłe, absorbery, mieszadła, pompy, inżektory, wentylatory, filtry próżniowe bębnowe, kadzie do bajcowania, kolumny destylacyjne, rurociągi, zawory, pierścienie Raschiga itd. Można wreszcie stosować je jako wykładziny ochronne dla różnych zbiorników, wanien do trawienia, autoklawów, warników celulozowych itp. Należy zaznaczyć jeszcze, że rozwiązania konstrukcyjne karbatowej aparatury chemicznej powinny być różne i dostosowane do cech charakterystycznych tego tworzywa. Kilka takich typowych konstrukcji aparatów wykonywanych z tworzyw karbatowych omówimy poniżej. Jako przykład służyć może wspomniany poprzednio iguritowy wymiennik skrzynkowy (rys. 1 i 2). Sposób jego wykonania jest następujący: między dwiema ogumowanymi skrajnymi płytami stalowymi układa się z płyt iguritowych poszczególne komory gazowe i wodne wymiennika. Elementem konstrukcyjnym są płaskie płyty o wymiarach 1700 x 400 mm i grubości 10 do 15 mm. Układa się je w ten sposób, aby na przemian otrzymać komory (kanały) dla przepływu gazu (cieczy) i wody chłodzącej. Płyty, rurki przepływowe i obrzeża sklejają się kolejno, a następnie całość ściąga się ściągami i wspomnianymi wyżej płytami stalowymi ogumowanymi.

W powyższy sposób można otrzymywać wymienniki o różnych wielkościach, od dwóch do kilkunastu komór kwasowych. Typowy wymiennik o 10 komorach, zbudowany

wany z 20 płyt, posiada powierzchnię wymiany ciepła 10 m^2 i zajmuje w rzucie poziomym przestrzeń $1,7 \times 0,4 \text{ m}$ przy $1,2 \text{ m}$ wysokości.

Wymienniki skrzynkowe pracują pewnie i bezpiecznie. Drobne nieszczelności występujące w ruchu mogą być łatwo usunięte na miejscu za pomocą kleju. Jako zaletę należy również podkreślić odporność chemiczną po obu stronach, co w przypadku np. osadzania się kamienia kotłowego z wody chłodzącej pozwala na jego usunięcie przez rozpuszczenie kwasem solnym.

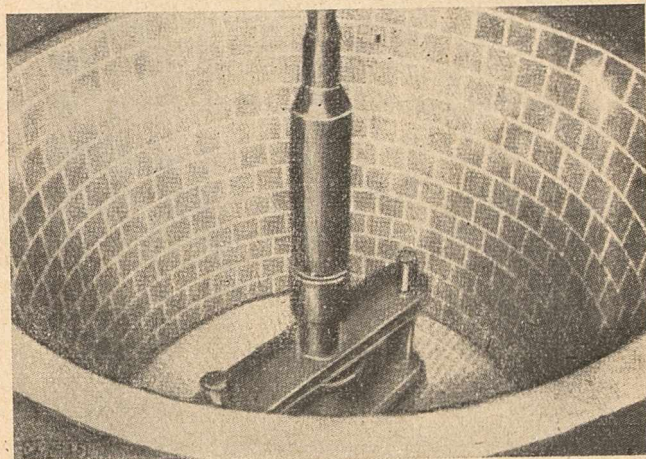


Rys. 3.

Pierwsze wykonania wymienników skrzynkowych pracowały na ciśnienie wody $0,5 \text{ atn}$. Obecnie buduje się wymienniki dla ciśnień roboczych 6 atn (próbnie 10 atn) oraz przeprowadza się doświadczenia nad budową wymienników dla ciśnień ruchowych 30 atn (próbnie 45 atn). Zrozumiałe jest, że przy wyższych ciśnieniach można będzie uzyskać wyższą wydajność aparatów.

Na rys. 1 i 2 pokazano skrzynkowy absorber 9-komorowy stosowany obecnie dla produkcji kwasu solnego. Analogiczny absorber 11-komorowy posiada wydajność około 15 t/24 godz. kwasu solnego 20° Bé . Nowoczesna instalacja do produkcji kwasu solnego pracuje w ten sposób, że gorące gazy wprost z pieca do spalania $\text{Cl} + \text{H}_2$ wprowadzane są bezpośrednio do absorberów skrzynkowych, stąd zaś do końcowej wieży myjącej (absorbującej resztki gazów). Woda z wieży myjącej zostaje doprowadzona do absorberów dla celów absorpcji. Ze względu na zwartą i lekką budowę absorberów można je ustawiać na konstrukcji stalowej, przez co uzyskuje się grawitacyjny spływ do cystern bez konieczności stosowania kłopotliwych pomp.

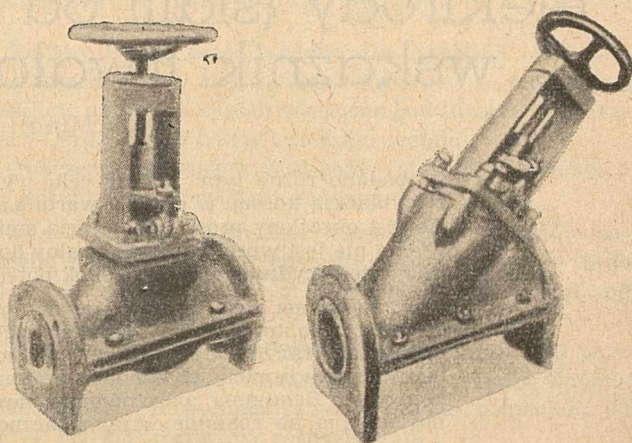
Inna konstrukcję absorbera HCl budowanego przez firmę Crebs z karbatów pokazano na rys. 3. Gazy HCl wraz z wodą absorpcyjną doprowadza się od góry do przestrzeni między cylindrem wykonanym z karbatu i zewnętrznym płaszczem ze szkła. Woda absorpcyjna splywa filmem po cylindrze karbatowym. Ciepło absorpcji jest odprowadzane poprzez ściankę karbatową do wody chłodzącej. Ta ostatnia dopływa od dołu, wewnątrz cylindra karbatowego posuwa się do góry (w przeciwnym kierunku do HCl), po czym rurą środkową odpływa na zewnątrz. Dla



Rys. 4. Reaktor wyłożony płytkami z karbatu wraz z mieszadłem karbatowym.

zwiększenia prędkości przepływu wody stosuje się jako wypełnienie cylinder stalowy. Absorber filmowy (świecowy) posiada przy średnicy 300 mm i wysokości $\text{ok. } 4,0 \text{ m}$ wydajność $4,5 \text{ t/24 godz.}$ 33-procentowego kwasu solnego.

Rysunek 4 przedstawia zbiornik wyłożony płytkami karbatowymi oraz mieszadło wykonane z pełnego tworzywa grafitowego. Jeżeli zachodzi potrzeba ogrzewania takiego zbiornika, można zastosować płaszcz parowy. Na rys. 5 widzimy zawory: prosty i skośny, wykonane z łanego iguritu w opancerzeniu stalowym. Produkuje się obecnie zawory tego rodzaju o średnicach 25 do 100 mm .



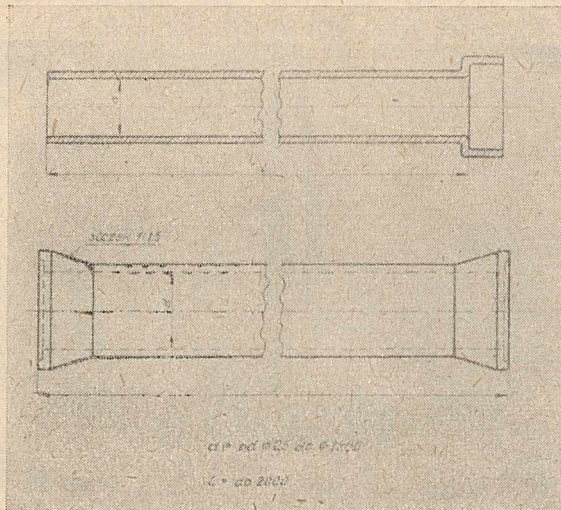
Rys. 5. Zawory z iguritu łanego w opancerzeniu

Na rys. 6 pokazano rury iguritowe łane, mufowe i kołnierzowe, wykonywane w długościach do 2 m i o średnicach od 25 do 1200 mm . Rury te dają się dowolnie obcinać, przy czym na obcięte końcówki można naklejać stożkowe nasadki służące jako gniazda oporowe dla kołnierzy. Dla montowania sieci rurowych produkuje się

również rozmaite łączniki lane, jak kolana, krzyże, łuki, odgałęzienia itp.

Rys. 7 przedstawia różne części urządzeń wykonane z karbatów.

Jak z powyższego krótkiego przeglądu widać, możliwości zastosowania nowych tworzyw opartych na węglu uszlachetnionym są bardzo szerokie.

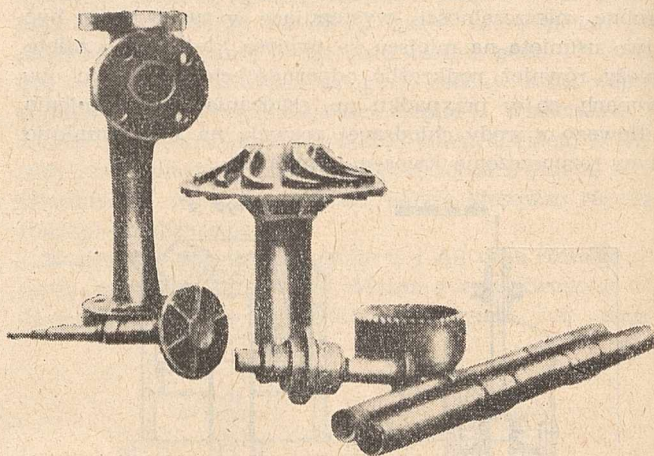


Rys. 6. Rury iguritowe mufowe i kołnierzowe

Na zakończenie należy dodać, że w kraju rozpoczęto już produkcję tworzyw karbatowych w formie różnego rodzaju płytek i kształtek, pełnych i toczonych elementów, które można wykorzystać w projektach i budowie urządzeń dla przemysłu chemicznego.

Wnioski

Szeroki zakres możliwości stosowania tworzyw karbatowych w budowie aparatury chemicznej, ich własności



Rys. 7. Różne części urządzeń wykonane z karbatu

fizyczne i chemiczne winny być bodźcem do rozpoczęcia w kraju poważnych prac badawczych i postawienia produkcji tych tworzyw na wysokim poziomie, tym bardziej że jednym z najcenniejszych naszych surowców jest właśnie węgiel.

Literatura

1. Heyder W., Chemische Technik, 3, 195 (1951)
2. Bopp A., Chemische Technik 4, 299, (1952)
3. Schmidt A., Graphit als Werkstoff im chemischen Apparatebau, Werkst. u. Korros 2, 93 (1951)
4. Klinow I., Korozja aparatury chemicznej oraz tworzywa odporne na korozję, Warszawa, 1952, PWT.
5. d'Ans J. i Lax E., Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer Verlag, Berlin, 1943.

Zależność potencjału nieodwracalnej elektrody (stali) od pH środowiska, jako wskaźnik trwałości antykorozyjnej

St. Minc i R. Juchniewicz

Zbadano różne typy stali w celu wyznaczenia zależności E — pH i powiązania jej z szybkością korozji w danych warunkach doświadczalnych. Potencjał badanych stali nie jest określony prostą zależnością zmian jednostkowych stężenia jonów wodorowych i nie jest wprost proporcjonalny do szybkości korozji. O wartości potencjału elektrody nie decyduje całkowicie skok potencjału na granicy metal/roztwór.

Исследованы разные стали целью определения зависимости E — pH и ее связи со скоростью коррозии в данных экспериментальных условиях. Потенциал исследованных сталей определяется прямой зависимостью от единичных перем. концентрации водородных ионов и не находится в прямой зависимости от скорости коррозии. Величина электродного потенциала не зависит полностью от скачка потенциала на границе металл-раствор.

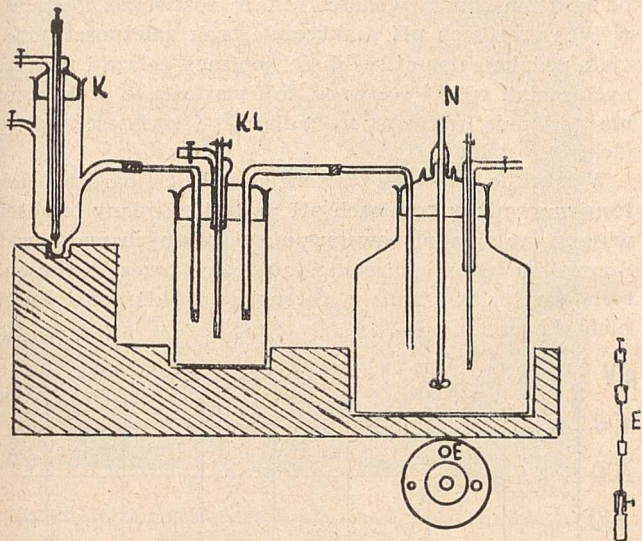
Different types of steel have been investigated to determine the relation E — pH and to connect it with the rate of corrosion in given conditions. The potential of the investigated steel is not determined by direct dependence of individual changes of the concentration of hydrogen ions and is not proportional to the rate of corrosion. The fall of the potential on the metal/solution boundary does not determine completely the potential value of the electrode.

Celem pracy było wyznaczenie zależności potencjału (E) od pH środowiska dla zwykłych stali węglowych, niskowęglowych, oraz stali stopowych w atmosferze powie-

trza, oraz w atmosferze azotu, którym nasycono środowisko, jak również powiązanie mierzonego potencjału badanej elektrody z szybkością korozji.

Aparaturę do przeprowadzenia badań zaprojektowano tak, by w niej można było wykonywać pomiary w atmosferze otoczenia i w atmosferze dowolnego gazu. Zasadnicza aparatura wykonana jest ze szkła trudnotopliwego. Składa się ona z elektrody kalomelowej (K), łącznika wypełnionego nasyconym roztworem chlorku potasu (KL) i naczynia pomiarowego (N).

Schemat aparatury przedstawia poniższy rysunek 1.



Rys. 1

SEM ogniwa: badana stal/ nas. elektroda kalomelowa, mierzono przy pomocy potencjometru zaopatrzonego w kompensator Raabsa. Pomiary przeprowadzono przy stałej ilości 200 ml roztworu. Miejsce przytrzymujące elektrodę i jej krawędzie pokrywano parafiną. Zanurzenie elektrody wynosiło dla dolnej krawędzi stale 2 cm pod powierzchnią cieczy. Odległość elektrody od klucza elektrolitycznego wynosiła 3 cm. Temperatura badań $20^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Pierwszy pomiar wykonywano natychmiast po zanurzeniu elektrody nie uruchamiając mieszania. Po wykonaniu odczytu po 2 min. złączono mieszadło (60 obr/min) i w odstępach 1 minutowych notowano przez 60 min. zmiany SEM ogniwa.

Przed i po każdorazowym badaniu przygotowywano badane stale ścierając kolejno na papierach ściernych przy pomocy mechanicznego urządzenia. Ostatni papier ścierny posiadał grubość ziarna odpowiadającą numeracji 4/0. Wyszlifowane elektrody polerowano na mokro przy pomocy zawiesiny tlenku glinu. Staranne wypolerowanie elektrod pozwala uzyskać powtarzalność pomiarów w granicach ± 15 mV. Nad napięcie wodoru na wypolerowanej powierzchni jest znacznie większe niż na grubo przygotowanej powierzchni, wobec czego wypolerowana powierzchnia koroduje znacznie wolniej. Czynniki te pozwalają także wysubtelnić obserwację przy subiektywnych metodach stwierdzania korozji.

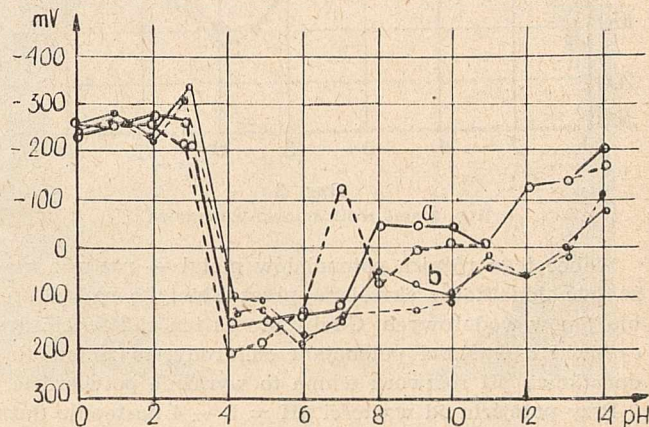
Przemyte wodą destylowaną elektrody oczyszczano ostatecznie etanolem.

Stale badano w granicach pH od 0—14, stosując niżej podane roztwory:

- pH = 0 — 6 — kwas solny ch. cz.
- pH = 6 — woda destylowana
- pH = 7 — 3% chlorek sodu ch. cz.
- pH = 8 — 14 — wodorotlenek sodu ch. cz.

Wymienione roztwory nie były buforowane, bowiem stwierdzono doświadczalnie w czasie 60 min. badania stali przy powierzchni zetknięcia 2 cm^2 w 200 ml roztworu, że zmiana stężenia jonów wodorowych występuje wyraźniej jedynie w obszarze pH 0 — 3 i nie przekracza 0,1 jednostki pH. Odpowiadające tej wartości pH zmiany potencjału wahają się w granicach od 2 do 10 mV, co leży w granicach powtarzalności odczytu pomiaru potencjału elektrod nieodwracalnych.

Podane roztwory w przypadku atmosfery tlenowej w sposób naturalny wysycano powietrzem, w przypadku



Rys. 2

1 a stal chromowa
1 b stal chromowa z dodatkiem niklu

atmosfery beztlenowej nasycano azotem oczyszczanym uprzednio alkalicznym roztworem Liebiga.

Skład chemiczny stali:

	%C	%S	%Si	%P	%Mn	%Cr	%Ni	%W	%V
stal chromowa	0,21	0,01	0,10	—	0,83	13,8	—	—	—
stal chromowa z dodatkiem niklu	0,21	0,009	0,38	—	0,57	13,53	0,62	—	—
stal wolframowo-wanadowa	0,70	0,010	0,20	—	0,39	4,64	—	18,42	0,66
stal niskowęglowa	0,07	0,022	0,04	0,03	0,46	—	—	—	—
stal węglowa	0,26	0,067	0,02	0,05	0,58	—	—	—	—

Zmiany E—pH przedstawiono dla typowych stali na wykresach, rys. 2, 3, 4, 5. (linia kreskowa — środowisko ciekłe w naturalny sposób wysycane powietrzem, linia ciągła — środowisko ciekłe wysycane azotem).

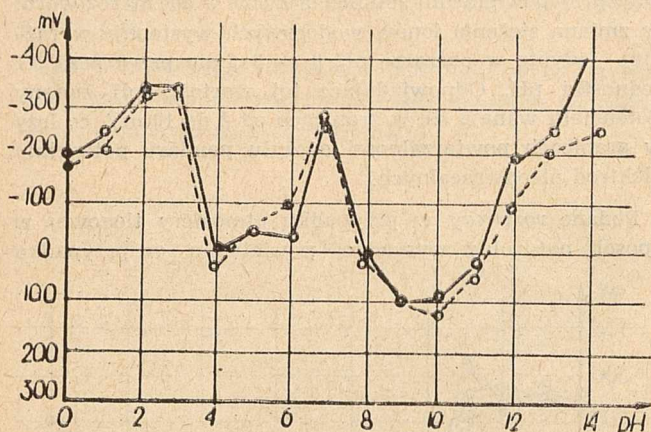
Obliczenia potencjału elektrody stalowej wykonano w stosunku do normalnej elektrody wodorowej.

Rys. 2, 3, 4, 5, można dla wszystkich przypadków podzielić na trzy obszary: pierwszy zakres od pH — 0 do pH — 3, drugi od pH = 4 do pH = 9 i trzeci od pH = 10 do pH = 14.

W zakresie pH = 0 — 3 potencjał zbadanych stali wraz ze wzrostem pH staje się bardziej elektroujemny. Zmiana jednostkowa pH pociąga za sobą zmianę potencjału od 20 — 100 mV różną dla różnych stali.

W tym obszarze stwierdzono brak występowania prostej zależności liczbowej zmian potencjału od zmian jednostkowych pH. Zachowanie się metali typu niklu, chromu, żelaza w kwaśnych roztworach charakteryzuje występowanie silnej polaryzacji. Procesy związane z przejściem atomów takich metali w stan jonowy, lub na odwrót osadzania ich jonów, wymagają dużej energii aktywacji. Jednak rozładowanie jonów wodoru na takich metalach przebiega bez znacznej energii aktywacji. W takich wa-

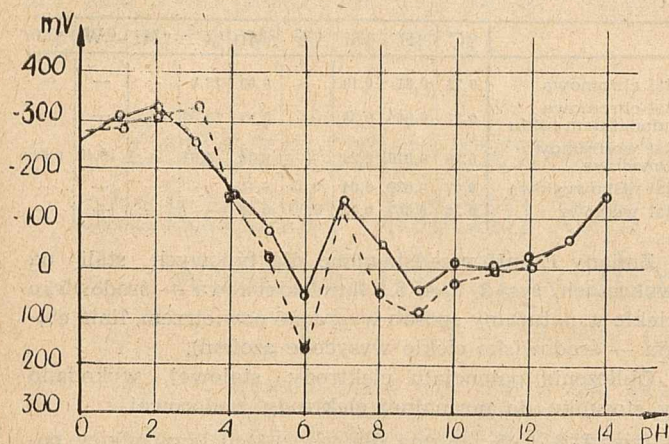
runkach rozpuszczanie metalu przebiega wolno, a szybkość wydzielania wodoru jest duża.



Rys. 3
Rys. 3 stal wolframowo-wanadowa

Wobec tego różnica potencjałów metal — roztwór może być dodatkowo określana przez kinetykę rozładowania jonów wodorowych. Gdyby proces ten całkowicie decydował o wartości potencjału elektrody, to zmiana jednostkowa pH roztworu winna to wyraźnie potwierdzić.

Przy przejściu od wartości pH = 3 — 4 następuje duża zmiana wartości potencjału w kierunku dodatnich jego wartości dochodząca od — 250 do + 200 mV. Największą wartość posiadają stale węglowe, różną, dla różnych typów tych stali. Osiągnięte wyniki nie pozwalają jednak tą drogą charakteryzować typu stali. Daje się jedynie stwierdzić fakt, że stale stopowe przy mniejszej zmianie pH osiągają wyższe dodatnie wartości potencjału.



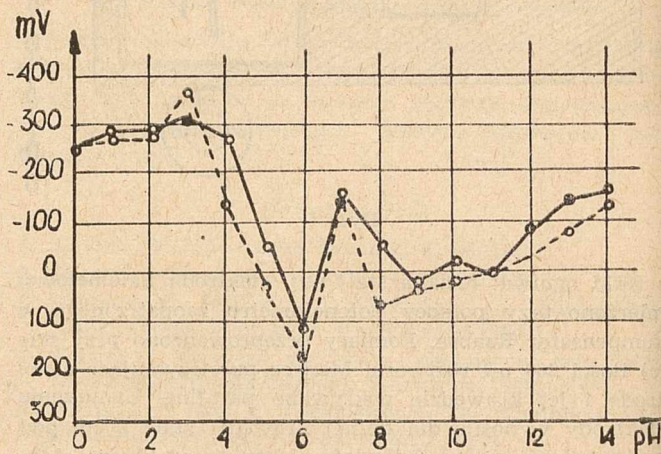
Rys. 4
Rys. 4 stal niskowęglowa

Procesy depolaryzacji wodorowej i tlenowej według dzisiejszych poglądów przebiegają niezależnie od siebie i związane są tylko ze sobą ogólnym dla obu procesów potencjałem elektrochemicznym korodującej powierzchni. Szybkość pierwszego określa się potencjałem katody i wielkością nadnapięcia wodoru na danym materiale, szybkość drugiego procesu, oprócz potencjału katody i wielkości nadnapięcia jonizacji tlenu na nim, zależy także w większości przypadków od szybkości docierania tlenu do powierzchni katod. ^{2,3)}

Przebieg krzywej E — pH obrazuje właśnie zmianę szybkości procesu katodowego i anodowego. Mogłoby być ono zanalizowane na podstawie analizy krzywych katodo-

wej polaryzacji. Metoda ta ma wady, gdyż z jednej strony nie ma pewności o pełnej niezależności wodorowego i tlenowego procesu depolaryzacji na katodzie (co jest niezbędnym założeniem), z drugiej strony otrzymanie krzywych katodowej polaryzacji oddzielnie dla katodowego procesu wydzielania wodoru i procesu jonizacji tlenu jest trudne. W obszarze pH = 4 — 9 (za wyjątkiem 3% NaCl) rozpuszczalność tlenu i szybkość jego dyfuzji mało zależą od stężenia jonów wodorowych w roztworze. Ponieważ w tych granicach pH praktycznie brak zależności potencjału redukcji tlenu i szybkości jonizacji żelaza i pokrewnych metali od pH roztworu, to i wartości te praktycznie nie posiadają wpływu na potencjał i szybkość korozji elektrody stalowej ³⁾.

W zakresie pH = 4—7 potencjał stali jest bardziej elektroujemny niż w granicach pH = 8—10. Zmiany te obserwuje się w wyniku powstawania ochronnych warstewek. Szczególnie chrom charakteryzuje się przez tworzenie tych warstewek i zmianę potencjału w kierunku dodatnich wartości ⁴⁾.



Rys. 5
Rys. 5 stal węglowa

Przy pH = 7 badanie prowadzono w roztworze 3% NaCl. Przy tym pH dla wszystkich stali zanotowano przegięcie krzywej E — pH w kierunku ujemnych wartości potencjału (wpływ jonu Cl). Stwierdzono, że stale stopowe o najmniejszej zdolności korozyjnej charakteryzują się mniejszą zmianą potencjału.

W zakresie pH = 10—14 krzywa E—pH stopniowo podnosi się w kierunku ujemnych wartości potencjału.

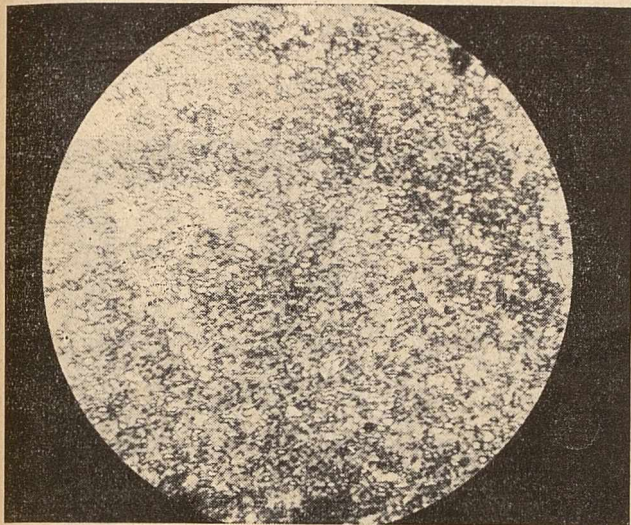
Jednostkowa zmiana pH nie pociąga za sobą określonej i powtarzającej się zmiany potencjału, który jedynie dowolnie oscyluje od 25 do 115 mV.

W przypadku stali wolframowo-wanadowej przy pH=14 wartości potencjału odpowiadają liczbowo pomiarom przy pH=1 (rys. 3).

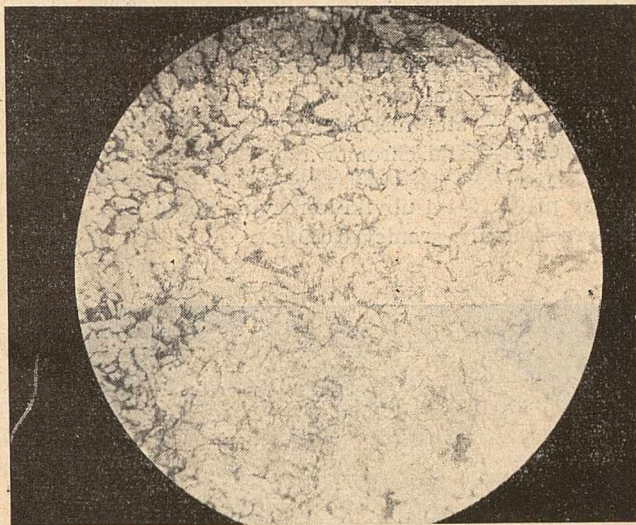
Wpływ azotu w wyznaczaniu zmian potencjału elektrody stalowej wyraża się setnymi lub dziesiątymi wolta. Wpływ ten zależy od warunków związanych z metalem i roztworem. Wyraźniejszy wpływ azotu występuje w obszarze pH=6—10. Mechanizm działania azotu nie został jeszcze całkowicie wyjaśniony. Należałoby sądzić, że działanie azotu jest zbliżone do działania tlenu, tylko ilościowe powstawanie ujemnie naładowanego jonu, na skutek bardziej energetycznie biernej cząsteczki azotu, w większym stopniu zwiększa pracę wyjścia elektronu z metalu, a wobec tego i wartość potencjału staje się bardziej elektroujemna niż w przypadku tlenu (rys. 2, 3, 4, 5).

Rozpatrzmy wpływ składu chemicznego i struktury stali na potencjał i szybkość korozji. W przypadku stali chromowej związki chromu z węglem tworzą węgliki typu Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 itd., które obniżają efektywną zawartość chromu w stali, co z kolei, jeżeli stale posiadają tyl-

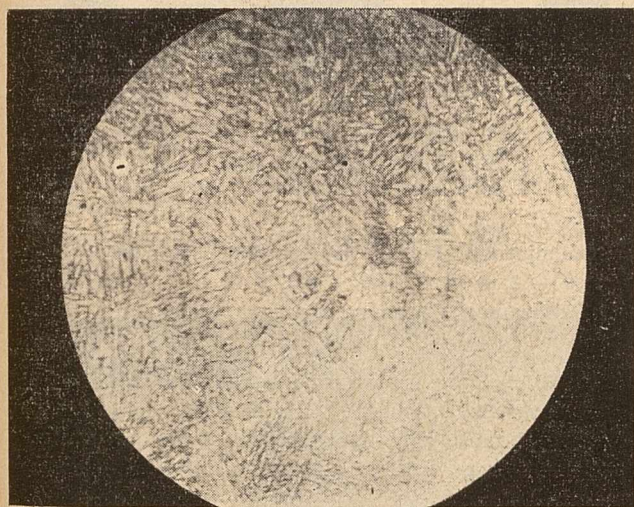
Role katodowych wtrąceń można przedstawić w następujący sposób: katodowe wtrącenie przyspiesza korozję proporcjonalnie do ilości przepływających ładunków w nowo powstałym układzie katoda — anoda, zwiększa szybkość korozji w większym stopniu niż to wynika



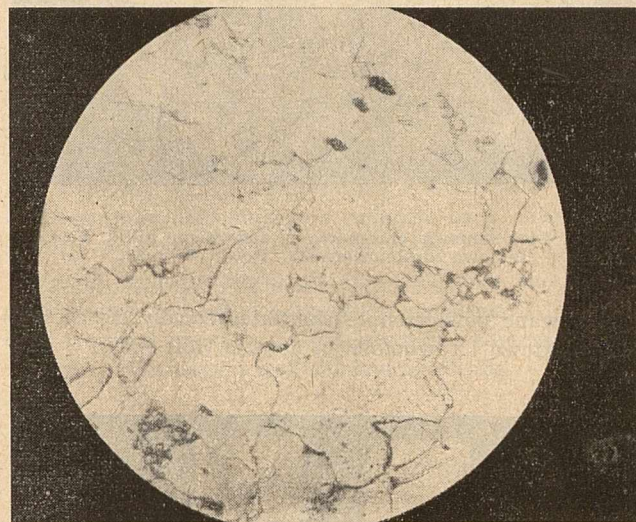
Fot. 1. Stal wolframowo-wanadowa. Obecne węgliki. Stal szybkoctnająca. Pow. 400x



Fot. 3. Stal chromowa 0,215% C pow. 300 x



Fot. 2. Stal węglowa 0,26% C
Budowa ferrytyczno-perlityczna pow. 200 x



Fot. 4. Stal niskowęglowa, budowa ferrytyczna. Duże ziarna.
Pow. 200 x

ko pierwszy próg trwałości, może odbić się na własnościach antykorozyjnych. Większy procent węgla powoduje tworzenie się węglików typu $(\text{FeCr})_7\text{C}_3$ posiadających inny potencjał niż otaczający stały roztwór, co umożliwia powstanie krótkospiętych ogniw oraz prądów lokalnej korozji. Węgliki typu $(\text{FeCr})_4\text{C}$ powstające zwykle przy normalnych zawartościach węgla w tego rodzaju stalach (0,1–0,2%) posiadają ten sam potencjał co i stały roztwór.

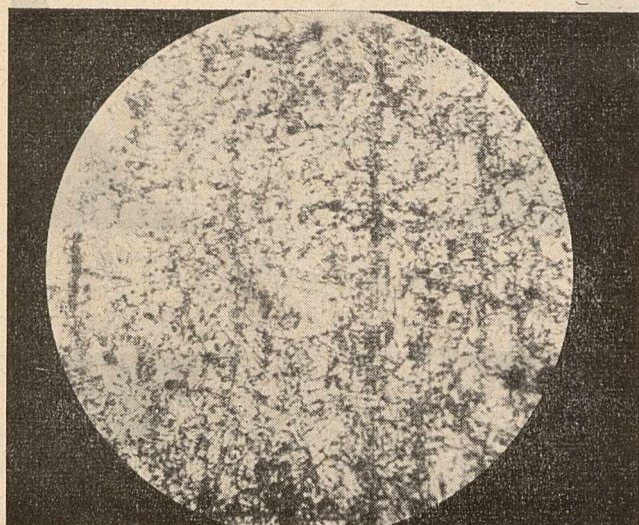
Badane stale posiadały struktury podane na fot. 1–5. Jeżeli w metalu powstają fazy posiadające bardziej dodatni potencjał niż podstawowe tworzywo, to fazy te spełniają rolę katod. Efektywność katod ogólnie jest tym większa (przyspieszenie korozji) im niższe nad napięcie wodoru na nowej fazie, tzn. im słabsza katodowa zdolność do polaryzowania się fazy w danych warunkach.

z prawa Faradaya (ujemny efekt różnicowy), nieznacznie wpływa na szybkość korozji lub też zmniejsza szybkość procesu (pasywacja).

Szybkość korozji w zakresie $\text{pH}=0-3$ wyraża się liniową funkcją zależną od stężenia kwasu solnego. Zmiany potencjału nie są jednak związane prostą zależnością z szybkością korozji. Opublikowane badania szybkości korozji stali w innych stężeniach kwasu solnego wykazują, że zależy ona od jego stężenia, a potencjał mało się zmienia (5,6). Małe zmiany procentowe w składzie poszczególnych pierwiastków zbadanych stali nie zaznaczyły w szczególny sposób zmian potencjału, natomiast zachowanie się tych stali pod względem odporności na korozję było różne. Szybkość korozji określaną w g/godz., przy powierzchni 15 cm^2 można przedstawić przy pomocy tabelki:

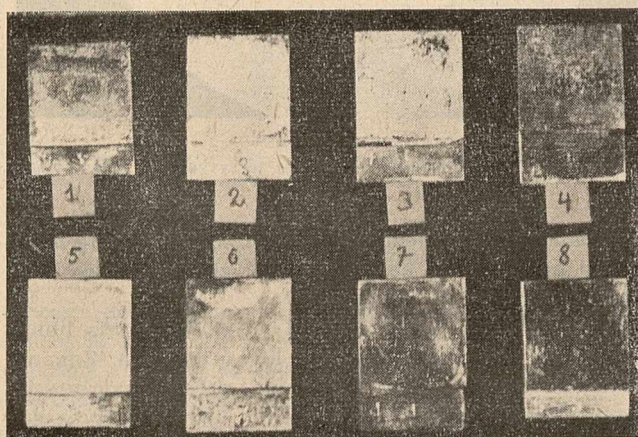
pH = 0 — stal chromowa	0,02	g/godz.
pH = 0 — stal niskowęglowa	0,04	„
pH = 0 — stal węglowa	0,04	„
pH = 0 — stal wolfram.-wanad.	0,05	„
pH = 1 — stal chromowa	0,01	„
pH = 1 — stal węglowa	0,03	„
pH = 1 — wolfram.-wanad.	0,035	„
pH = 1 — stal niskowęgl.	0,03	„
pH = 2 — stal wolfr.-wanad.	0,015	„
pH = 2 — stal węglowa	0,009	„
pH = 2 — stal niskowęgl.	0,008	„
pH = 2 — stal chromowa	0,002	„

Przy pH = 3 i 4 ubytki korozyjne po 60 min. badania nie przekraczały granicy 0,009 g.



Fot. 5. Stal stopowa chromowa z dodatkiem niklu. 0,21% C. Budowa drobnoziarnista. Pow. 300 razy.

Atakowane powierzchnie charakteryzowały się częściowo punktową i równomierną korozją (fot. 6).

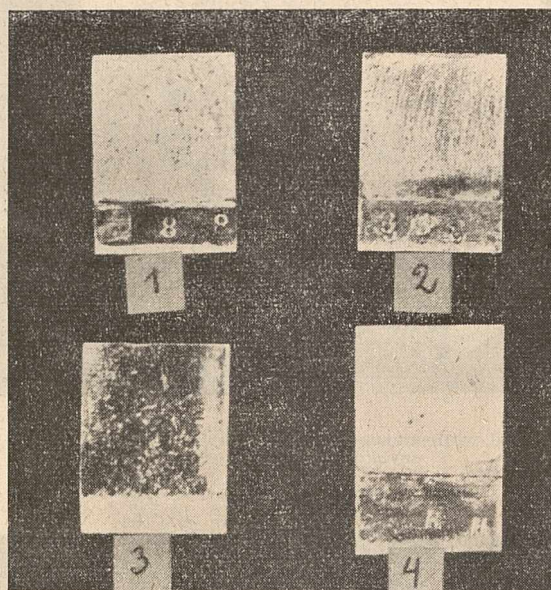


Fot. 6

- | | |
|--|--|
| 1 — pH — 0 stal niskowęglowa | |
| 2 — pH — 1 stal chromowa | |
| 3 — pH — 2 stal węglowa | |
| 4 — pH — 0 stal wolframowo-wanadowa | |
| 5 — pH — 0 stal chromowa z dodatkiem niklu | |
| 6 — pH — 1 stal chromowa z dodatkiem niklu | |
| 7 — pH — 2 stal niskowęglowa | |
| 8 — pH — 3 stal chromowa. | Powierzchnia błyszcząca, punktowa korozja. |

Przy pH = 4, 5, 6 badania prowadzono w ciągu 24 godz. Stale węglowe i niskowęglowe korodowały z szybkością 0,045 g/24 godz. Brak zależności potencjału od zmian jednostkowych pH, oraz brak współzależności potencjału i szybkości korozji wynika z tego, że w tych środowiskach czynnikiem decydującym jest dyfuzja tlenu do mikrokatod poprzez warstwę Laplaca i Prandla.

Wyraźnie punktowy charakter korozji przedstawiają poniższe fotografie elektrod (fot. 7).



Fot. 7.

- | |
|------------------------------|
| 1 — pH — 3 stal węglowa. |
| 2 — pH — 5 stal węglowa |
| 3 — pH — 6 stal niskowęglowa |
| 4 — pH — 4 stal chromowa |

Równomierność korozji występująca w przedziałach pH = 0 — 2, w przedziałach pH = 3, 4, 5, 6 nie występuje. Związana jest ona ze wzrostem polaryzacji mikroelementów.⁷⁾

Przy pH = 7 przeprowadzono badania w komorze solnej oraz innymi metodami^{8,9)}. Wpływ potencjału i szybkość korozji może obrazować wynik badania podający, że stale stopowe wykazują zaatakowania korozyjne dopiero po 12 dniach, stal wolframowo-wanadowa — po 4 godz., pozostałe stale — po 2 godzinach (fot. 8).

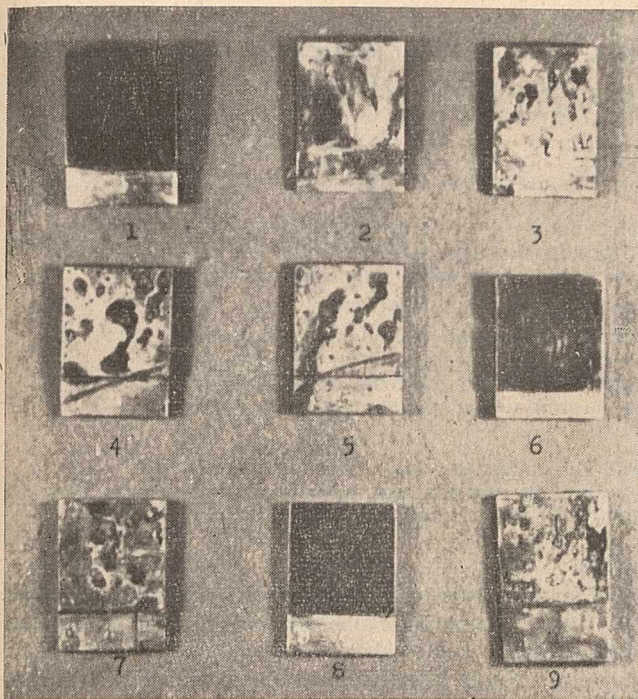
Korozja w roztworach chlorku sodowego związana jest głównie z procesem katodowym, wzrasta ze wzrostem stężenia NaCl do 0,07—0,08n i spada po przekroczeniu tej wartości.¹⁰⁾

W granicach pH = 8—10 stale szlachetniejsze charakteryzują się odpowiednio bardziej dodatnim potencjałem niż stale mniej szlachetne.

Ogólnie w zakresie pH = 4—10 tą drogą (z pewnym zastrzeżeniem) można by jakościowo charakteryzować stale, natomiast ilościowe wnioski z reguły będą błędne.

W zakresie tym katodowe wtrącenia nieznacznie wpływają na szybkość korozji. Przeprowadzone ilościowe pomiary szybkości korozji (ubytku na wadze) w czasie 48 godzin wykazały:

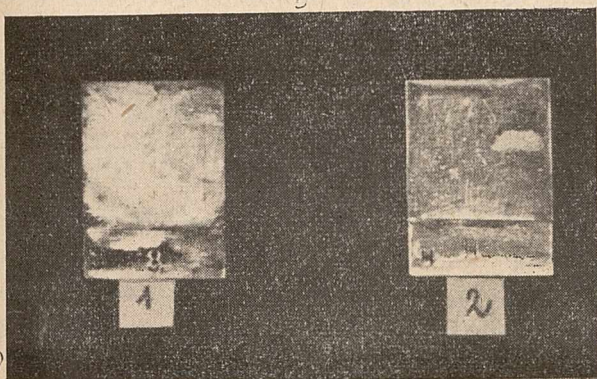
- | |
|-----------------------------------|
| pH = 8 — stal węglowa — 0,035 g. |
| pH = 10 — stal węglowa — 0,030 g. |



Fot. 8

1. stal chromowa, ślady korozyjnego zaatakowania po 12 dniach komory solnej.
2. stal niskowęglowa, ślady korozji po 2 godz. (zdjęcie wykonano po 6 godz. przebywania w komorze solnej).
3. stal węglowa, ślady korozji po 2 godz. (zdz. wykonano po 6 godz.)
4. stal węglowa, ślady korozji po 2 godz. (zdz. wykonano po 8 godz.)
5. stal wolframowo-wanadowa, ślady korozji po 4 godz. (zdjęcie wykonano po 8 godz.)
6. stal chromowa z dodatkiem niklu, ślady korozji po 12 dniach.
7. stal węglowa, ślady korozji po 2 godz. (zdz. wykonano po 10 godz.)
8. stal chromowa, ślady korozji po 12 dniach.
9. stal niskowęglowa, ślady korozji po 2 godz. (zdz. wykonano po 10 godz.)

Typowego obrazu punktowej korozji nie stwierdzono (fot. 9).



Fot. 9

1. pH — 8 stal węglowa, zdjęcie wykonano po 48 godz.
2. pH — 10 stal węglowa, zdjęcie wykonano po 64 godz.

W zakresie pH = 10 — 14 w określonym czasie 60 min. badania śladów korozji nie stwierdzono. Stale zawierające

dobrych niklu posiadały bardziej dodatni potencjał niż pozostałe stale (rys. 2.). Takie stale w tym zakresie pH charakteryzują się wyższą odpornością korozyjną.

Korozja stali w obszarze pH = 10 — 14 nie jest związana prostą zależnością z potencjałem, bowiem doświadczenie wykazuje, że np. mierzony potencjał stali w roztworze wodorotlenku sodu o pH = 14 odpowiada pomiarom w roztworze kwasu solnego przy pH = 0 lub 1, a szybkość korozji odpowiadająca tym roztworom różni się o 100%.

Potencjał powstały na skutek warunków, w jakich znajduje się stal i roztwór, nie charakteryzuje jednoznacznie elektrochemicznej aktywności elektrody stalowej.

W n i o s k i

W wyniku wykonanej pracy stwierdzono:

Potencjał badanych stali nie jest określany stężeniem jonów wodorowych całej skali pH.

W zakresie pH = 0 — 3 i pH = 10 — 14 potencjał zbadanych stali wraz ze wzrostem pH stawał się bardziej elektroujemny. W obszarach tych stwierdzono brak występowania prostych zależności liczbowych od zmian jednostkowych pH.

Szybkość korozji w zakresie pH = 0 — 3 wyraża się liniową funkcją zależną od stężenia kwasu, potencjał zaś stali mało zmienia się przy zmianie jednostkowej pH.

W obszarze pH = 4 — 10 wykazano brak współzależności potencjału i szybkości korozji.

W zakresie pH = 10 — 14 mierzony potencjał stali odpowiada pomiarom przy pH = 0 lub pH = 1, a szybkość korozji różni się o 100%. Wpływ azotu wyraża się setnymi lub dziesiętnymi volta.

W zbadanych roztworach potencjał badanych stali nie jest związany prostą zależnością z szybkością korozji i dlatego nie charakteryzuje jednoznacznie elektrochemicznej aktywności elektrody stalowej.

Wyniki upoważniają do przypuszczenia, że skok potencjału na granicy metal — roztwór nie decyduje całkowicie o wartości potencjału elektrody i tym samym nie może być utożsamiany z potencjałem elektrody.

L i t e r a t u r a

1. E. A. Kaniewskij — *Ž. F. Ch.* **22**, 723 (1948); **22**, 1397 (1948); **24**, 254 (1950); **26**, 633 (1950).
2. W. W. Kitelberger, A. C. Elm. — *Corrosion* (1949), 101
3. I. L. Rozenfeld — *Ž.F.Ch.*, **25**, 732, 1951
4. G. W. Akimow — *Usp. Chimii* **26**, 353, 1947
5. Ja. W. Durdin, M. A. Granskaja — *Ž.O.Ch.*, **21**, 604, 1951
6. G. A. Balezin, T. J. Krasowickaja — *Ž.P.Ch.* **34**, 1917, 1951
7. W. S. Bek-Daniel — *Ž.F.Ch.* **20**, 567, 1946
8. St. Minc, I. Szacukiewicz — *Przem. Chem.* **7** (30), 592, 1951
9. St. Minc, St. Jasielski — *Przem. Chem.* **8** (31), 110, 1952.
10. H. H. Uhlig, O. F. Noss — *Corrosion* (1950), 140

Doświadczenia nauki i techniki radzieckiej przyspieszają realizację Planu Sześcioletniego.

Zagadnienie odpadków w przemyśle sodowym

E. Pischinger

Zakład Technologii Nieorganicznej U. M. K. w Toruniu

Omówiono problem odpadków w przemyśle sodowym, podano ich ilość i skład chemiczny. Wysłano następujące propozycje przemysłowego użytkowania tych odpadków: 1. Produkcja z nich cementu 2. Przerabianie błota pokaustycznego i odpadków posodowych na tzw. wapno nawozowe.

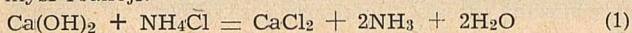
Рассмотрена проблема отбросов в содовой промышленности, поданы их количество и химический состав. Предложены следующие возможности использования этих отбросов: 1) продукция из них цемента, 2) переработка отработанного каустического шлама и содовых отбросов на так называемую „удобрительную известь”.

The problem of wastes in soda industry and the quantities and chemical composition of these wastes have been discussed. Following proposals of industrial utilisation have been given: (1) production of cement, (2) preparation of „fertilizer lime” from spent caustic mud and soda wastes.

Zagadnienie użytkowania odpadków, otrzymanych w wyniku stosowania procesu Solvaya do produkcji sody amoniakalnej i procesu kaustyfikacji dla otrzymania sody kaustycznej, stanowi jedną z nielicznych ujemnych stron tych procesów. Zagadnienie to nie zostało jak dotąd w sposób właściwy rozwiązane.

W niniejszym artykule podamy i omówimy źródła odpadków w przemyśle sodowym z punktu widzenia ich jakości i ilości, sposoby dotychczasowej gospodarki odpadkami na fabrykach sody oraz wskażemy inne możliwości ich użytkowania. Obliczenia ilości odpadków odnosimy do fabryk produkujących 600 t. sody amoniakalnej i 100 t. sody kaustycznej na dobę.

1. Jak wiemy, do procesu regeneracji amoniaku w myśl reakcji:



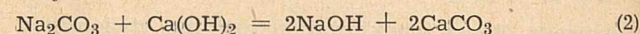
stosujemy mleko wapienne, otrzymane przez gaszenie wapna wypalonego w piecach wapiennych. W tablicy I podajemy analizę mleka wapiennego i płynu z destylatora otrzymanego w wyniku zastosowania mleka wapiennego do procesu regeneracji według reakcji 1.

2. Z tego samego źródła pochodzi jeszcze tzw. niedopał kamienia wapiennego z pieca wapiennego, który zostaje otrzymany w oddziale lasowników wapna podczas gaszenia wapna i wywożony na „białe morze”. Wraz ze szlaką i żużlem z kotłowni służy tam do sypania wałów ochronnych dla budowy „białego morza”.

3. W obecnej chwili nasze fabryki dysponują ponadto bardzo dużymi, już nieczynnymi osadnikami, które są wypełnione po brzegi zawiesiną o podobnym składzie chemicznym co zawiesiny w płynie z destylatora. Ilości te oceniamy w rejonie Inowrocławia na kilkaset tysięcy ton.

4. Z kolei omówimy odpadki otrzymane w wyniku stosowania procesu kaustyfikacji.

Kaustyfikacja sody przebiega według następującej reakcji:



Praktycznie zużycie kamienia wapiennego jest większe, aniżeli wynika z użycia Ca(OH)_2 w myśl przytoczonej reakcji 2 i wynosi ca 1,7 t kamienia wapiennego na 1 t

Tablica I

Skład chemiczny mleka wapiennego i płynu z destylatora w kg/t sody amoniakalnej

	H ₂ O	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	CaSO ₄	SiO ₂	R ₂ O ₃	NaCl	KCl	Na ₂ SO ₄	NH ₄ OH	CaCl ₂
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Mleko wapienne	2014,00	847,40	16,87	9,07	36,6	21,54	—	—	—	—	—
Płyn z destylatora	7849,2	105,4	73,5		64,5		465,6	16,2	14,6	1,9	1025,4

Jest rzeczą oczywistą, że w reakcji 1 bierze udział tylko Ca(OH)_2 , reszta substancji zawieszonych w użytym do reakcji mleku wapiennym pozostaje także jako zawiesina w płynie destylatora po odpędzeniu amoniaku. W rezultacie więc przytoczonej reakcji otrzymujemy roztwór chlorku wapnia i sodu *) z zawiesiną złożoną z CaO , CaCO_3 , Fe_2O_3 + Al_2O_3 , SiO_2 . Ilość tej zawiesiny wynosi 25—30 kg/m³ płynu z destylatora czyli w przeliczeniu na założoną produkcję dobową 600 t. sody amoniakalnej ca 150 t. (analiza 2, tablica I).

sody kaustycznej. Całą ilość jego użytą do kaustyfikacji sody otrzymujemy z powrotem jako węglan wapnia w postaci gęstego szlamu — precipitatu — wraz ze wszystkimi domieszkami z mleka wapiennego. Szlam ten zawiera w normalnie pracujących fabrykach sody kaustycznej w przeliczeniu na 1 t/CS wszystkich soli sodowych ca 2,50% Na_2O w stosunku do suchej substancji szlamu. Istnieją fabryki, które uzyskują jeszcze większy stopień wymycia, odpowiadający zawartości ca 1,5% w stosunku do suchej substancji. Ilość odpadków w oddziale sody kaustycznej produkującym 100 t. sody kaustycznej dziennie wynosi: $100 \cdot 1,7 = 170$ t/24 głównie CaCO_3 .

*) który nie uległ procesowi karbonizacji.

5. Uciążliwymi odpadkami na fabrykach sody mogą stać się szlaka i żużel z chwilą zaprzestania ich zużycia do budowy wałów ochronnych dla „białego morza”. Ilość ta wynosi dla fabryki produkującej 600 t/24 sody amoniakalnej i 100 t/24 sody kaustycznej:

a) szlaka i żużel z fabrykacji sody amoniakalnej

$$\frac{600 \cdot 0,7 \cdot 20}{100} = 84 \text{ t,}$$

zużycie węgla na 1 t przyjmuję 0,7 t — ilość popiołu w miale dla kotłowni 20% i odpowiednio

b) szlaka z fabrykacji sody kaustycznej:

$$\frac{100 \cdot 0,8 \cdot 15}{100} = 12 \text{ t,}$$

zużycie węgla na 1 t przyjmujemy 0,8 t, zawartość popiołu 15%.

6. Piątym źródłem odpadków związanych z produkcją sody amoniakalnej jest drobny kamień, otrzymywany jako odpad na kamieniołomie o granulacji > 40 mm, który stanowi ca 20% całkowitej ilości kamienia wapiennego wydobytego dla potrzeb fabryki sody. Dla wyjaśnienia dodamy, że piece wapienne stosowane w fabrykach sody dla wypalania wapna wymagają granulacji kamienia wapiennego od 80—180 mm, choć obecnie fabryki wykorzystują nawet frakcje 40 mm, co stanowi granicę dla zabezpieczenia ciągłego i prawidłowego ruchu pieca. Ilość odpadków przy zachowaniu poprzedniego założenia (600 t sody i 100 t sody kaustycznej/24 h) pochodzących z tego źródła wyniesie około 280 t przy założeniu zużycia kamienia około 1400 kg/t sody amoniakalnej i 1800 kg/t sody kaustycznej. Zaznaczamy, że w tej chwili na kamieniołomach, położonych w bliskim sąsiedztwie naszych wielkich pracujących i projektowanych fabryk sody, znajdują się olbrzymie hałdy kamienia odpadkowego w ilości około miliona ton, które czekają na konsumenta.

W tablicy II podajemy analizy zawiesiny w płynie destylera, niedopału suchego szlamu po kaustyfikacji szlaki i osadu z „białego morza”. Z zestawionych analiz widzimy, że we wszystkich substancjach głównym składnikiem jest CaCO_3 względnie CaO , a domieszki stanowią SiO_2 i R_2O_3 .

Bilansując te wszystkie ilości odpadków otrzymujemy dziennie z jednej fabryki sody produkującej 600 t sody

amoniakalnej i 100 t sody kaustycznej dane zamieszczone w tablicy III.

T a b l i c a III

Zestawienie ilości odpadków na dobę

1. fabryka sody amoniakalnej	150 ton
2. oddział lascowników	40 „
3. oddział sody kaustycznej	164 „
4. kotłownie, piece obrotowe, oddział sody kaust. (szlaka, żużel)	96 „
5. odpadki kamieniołomów	280 „
razem	730 ton/24h

Z kolei omówimy pokrótce stosowany w przemyśle sodowym sposób gospodarki odpadkami, a następnie wskażemy możliwości innych rozwiązań. Nasze fabryki sody, podobnie jak w wielu innych krajach, gromadzą odpadki w wielkich osadnikach, które z biegiem lat zajmują coraz większe obszary o łącznej powierzchni setek hektarów. Część wymienionych przez nas odpadków, jak szlaka, żużel i niedopał z pieca wapiennego, zużywa się na budowę wałów sięgających wysokości 10 m i stanowiących ściany olbrzymich basenów o pojemności ca 150.000 m³. Do tych basenów pompuje się płyn z destylerów wraz z zawiesiną i błoto pokaustyfikacyjne. Czysty roztwór chlorku wapnia i sodu oraz woda (użyta do rozcieńczenia błota kaustycznego) odprowadzane są przez specjalne studzienki drenami na zewnątrz, przy czym zawiesina i błoto kaustyczne (głównie CaCO_3) osiada. Z chwilą kiedy taki basen się napełni, przystępuje się do budowy nowego basenu.

Jest to jak widzimy bardzo prymitywny sposób, nie liczący się z niszczeniem dużych stosunkowo terenów straconych w ten sposób dla kultury rolnej i zagrażający niebezpieczeństwem przerwania wałów. Może to spowodować np. kolosalne straty w rybostanie np. w wypadku dostania się tego błota do rzek lub też w kulturze rolnej przez zalanie okolicznych pól. Takie wypadki także i u nas w Polsce miały już miejsce. Zdaniem niektórych fachowców, a także autora niniejszego artykułu, istnieje sposób, który pozwala na kompleksowe rozwiązanie tego poważnego zagadnienia. Wszystkie wymienione w niniej-

T a b l i c a II

Skład chemiczny odpadków w fabrykach sodowych¹⁾ w %

Związki	Odpadki posodowe	Niedopał z pieca	Osad*) z kaustyku	Szlaka	Kamień drobny odpad	Osad z „białego morza“
1	2	3	4	5	6	7
CaO	43,2***)	36,11	6,74	2,4	—	46,1
CaCO ₃	30,25	44,04	88,61	—	91,3	82,3
SiO ₂	—	7,57	1,47	46,6	3,9	1,1
R ₂ O ₃	—	4,42	0,08	46,4	0,7	0,4
MgO	—	1,50	—	2,4	1,9	—
CaSO ₄	—	0,30	—	0,4	0,1	—
Na ₂ O	—	—	2,5**)	—	—	—
H ₂ O	—	—	—	—	1,2	14,1
CaCl ₂	—	—	—	—	—	1,8
Nie oznaczone (popiół i inne)	26,55****)	6,04	0,58	1,8	0,9	0,3

*) w przeliczeniu na suchą substancję

**) suma soli sodowych

(Na₂CO₃, NaOH, Na₂SO₄, Na₂SiO₃, NaCl)

*** obliczone jako Ca(OH)₂

****) SiO₂ — R₂O₃ — popiół

¹⁾ średnie dane analityczne na przestrzeni 1 roku w jednej z naszych fabryk.

szym artykule odpadki stanowią z punktu widzenia swego składu chemicznego surowce dla produkcji cementu.

W przytoczonej tablicy IV zestawiono jakościowo i ilościowo wszystkie odpadki, jakie otrzymujemy przy założe-

wilby końcowy produkt i byłby przesyłany do innych cementowni dla dalszej przeróbki.

Innym sposobem zużytkowania odpadków może być sposób polegający na suszeniu błota poikaustycznego (reakcja 2) i ewentualnie odpadków posodowych i zastoso-

Tablica IV
Ilość poszczególnych składników w t/24 h

Nazwa związku	Odpadki w płynie z destylera (odpadki po fabrykacji sody amoniak.)	Niedopał z lasowników wapna	Suchy szlam kaustyczny (odpadki fabrykacji sody kaustycznej)	Szlaka z kotłowni pieców obrotowych i miedzi kaustycznych	Odpadki z kamieniołomów	Kamień	%-wy skład teoretycznego klinkru
1	2	3	4	5	6	7	8
Ca(OH) ₂	63,2	14,3	10,3	4,6	—	CaO*)—338,51	66,7
CaCO ₃ —MgCO ₃	44,1	18,6	145,6	—	261,3	—	—
R ₂ O ₃	8,7	1,8	0,3	44,7	2,8	58,30	11,5
SiO ₂	30,0	3,1	2,4	44,7	13,6	93,8	18,5
CaSO ₄	4,0*)	0,1	—	1,0	0,3	5,4	0,80
sole sodowe	—	—	4,2	—	—	4,20	1,29
inne domieszki nie oznaczone—popiół	—	2,1	1,4	1,0	2,0	6,50	1,18
R a z e m :	150,0	40,0	164,2	96,0	280,0	506,71	

CaO — CaCO₃ obliczono w sumie jako CaO

moduł hydrauliczny — 2,22
moduł krzemianowy — 1,6
moduł glinowy — 1,3
moduł Kühla — 106,8

niu dobowej produkcji 600 t sody amoniakalnej i 100 t sody kaustycznej.

Jak widzimy z procentowego składu teoretycznego klinkru (rubr. 8) moduły hydrauliczny, krzemianowy i glinowy leżą prawie całkowicie w dopuszczalnych granicach modułów dla cementu portlandzkiego.

Można najwyżej przeprowadzić korektę składu mieszanki surowej przez dodanie głównie SiO₂, aby osiągnąć pożądaną skład mączki surowej dla projektowanej produkcji cementu z odpadków przemysłu sodowego. Zarzut, że alkalia znajdujące się w takiej mieszance mogą działać agresywnie na wykładzinę pieca obrotowego, wydaje się niesłuszny ze względu na stosunkowo niewielką zawartość w tej mieszance alkali. Pewna zawartość CaCl₂ może się przyczynić do obniżenia punktu spiekania.

Zastosowanie do produkcji cementu odpadków sodowych, stanowiących zawieszinę albo precipitat, pozwoli na poważne oszczędności energii elektrycznej, której duże ilości zużyte zostają na łamanie i mielenie kamienia wapiennego. Odpadają tym samym poważne nakłady inwestycyjne dla budowy stacji łamaczy i częściowo młynów ściernych i zmniejszają się koszty eksploatacji, gdyż trzeba będzie mleć tylko szlakę i drobny kamień odpadkowy z kamieniołomów. Rozwiązanie transportu szlaki i kamienia na tej stosunkowo niewielkiej przestrzeni, jaka dzieli kamieniołomy od naszych fabryk, po zainstalowaniu kolejek liniowych nie będzie stanowiła poważnego problemu. Zdaniem naszym należałoby ograniczyć budowę takiej cementowni tylko do małego oddziału młynów surowych, szlamowników, oddziału węglowego i pieca cementowego. Otrzymany klinkier stano-

waniu tak otrzymanego produktu jako tzw. wapna nawozowego.

Sposób ten, projektowany przez jedną z naszych fabryk, ma niewątpliwie duże uzasadnienie biorąc pod uwagę coraz bardziej postępujące zakwaszenie naszych gleb. Sposób ten był stosowany w niewielkim zresztą stopniu w okresie okupacji w Krakowskich Zakładach Sodowych w nieczynnych osadnikach wypełnionych po brzegi błotem kaustycznym. Osad w tych osadnikach zawierał ca 87% CaCO₃, a resztę stanowiła wilgoć i zwykłe domieszki (SiO₂, R₂O₃, Na₂O).

Nakłady inwestycyjne są tu mniejsze, proces i aparatura mniej skomplikowane, ale w rezultacie sposób ten nie rozwiązuje tak wszechstronnie zagadnienia odpadków jak sposób pierwszy.

Można wysunąć jeszcze jedno rozwiązanie, a mianowicie wysuszenie i ponowne wypalenie węglanu wapnia w fazie fluidyzacji, otrzymane zaś wapno zawrócić do procesu kaustyfikacji.

Ale i ten pobieżnie tu wspomniany sposób stanowi tylko częściowe rozwiązanie szerszego zagadnienia.

Zamiarem naszym było zachęcić specjalistów z dziedziny przemysłu sodowego, cementowego oraz nawozowego do wypowiedzenia się w sprawie poruszonych tu zagadnień.

Jedno wydaje się pewne, że w dobie socjalizmu nie powinniśmy tolerować praktykowanego obecnie systemu gospodarki odpadkami w fabrykach sodowych, a zadaniem specjalistów wymienionych dziedzin przemysłu i pracowników nauki jest wskazać najbardziej właściwą drogę do rozwiązania tego zagadnienia.

Kontrola bezpieczeństwa przy pracy z substancjami promieniotwórczymi

I. Złotowski i A. Brückman

Uniwersytet Jagielloński, Zakład Chemii Jądrowej.

Omówiono ogólne zasady kontroli napromienienia promieniowaniem gamma (lub rentgenowskim) w warunkach ekspozycji zawodowej. Opisano szczegółowo metodę kontroli, opartą na indywidualnych pomiarach napromienienia przeprowadzonych przy pomocy kieszonkowych komór jonizacyjnych. Przytoczono dane ilustrujące sprawne działanie tego rodzaju urządzeń pomiarowych wykonanych w kraju z materiałów łatwo dostępnych na rynku krajowym. Przedyskutowano podawane przez różnych autorów wartości tzw. dopuszczalnej dawki dobowej promieniowania rentgenowskiego lub gamma.

Рассмотрены общие основы контроля облучения гамма (или рентгеновскими лучами) в условиях профессиональной экспозиции. Подробно описан метод контроля, основанный на индивидуальных измерениях облучения, проведенных с помощью карманных ионизационных камер. Приведены данные, показывающие исправное действие измерительных приборов данного типа из доступных местных материалов. Обсуждены сообщаемые разными авторами значения для так называемой допустимой суточной дозы гамма или рентгеновского излучения.

The general principles of controlling exposure of personnel to gamma radiation (or X-ray) have been outlined. The method of control based on evaluating total exposure of each individual using a pocket ionization chamber has been described in detail. Data have been presented to illustrate the satisfactory functioning of measuring device of this kind made entirely in this country of materials readily available on the home market. The values of the s. c. permissible daily dose of gamma or X-rays, given by various authors, have been discussed.

Szybki rozwój w ciągu ostatnich dwu dziesięcioleci nauki o promieniotwórczości i co za tym idzie — coraz szersze posługiwanie się substancjami promieniotwórczymi dla celów naukowych, leczniczych i przemysłowych, zmusza do stosowania specjalnych środków ochronnych.

Chodzi o zabezpieczenie przed ekspozycją zawodową przekraczającą dawkę dopuszczalną dla normalnego organizmu ludzkiego personelu klinik radiologicznych, robotników zatrudnionych w fabrykach używających materiałów radioaktywnych, czy wreszcie pracowników laboratoriów badawczych posługujących się stale większymi ilościami izotopów promieniotwórczych. Należy podkreślić, że zastosowanie w każdym poszczególnym przypadku właściwej metody ochrony pozwala na praktycznie całkowite zabezpieczenie osób zatrudnionych przy pracy z substancjami promieniotwórczymi przed szkodliwym działaniem wysyłanego przez te substancje promieniowania.

Cząstki alfa wysyłane przez poznane dotąd ciała promieniotwórcze posiadają w powietrzu zasięg nie przekraczający 10 cm, a w materiale tkanek ciała ludzkiego przenikają najwyżej na głębokość około 100 mikronów. Wskutek tego ochrona człowieka przed działaniem docierającego z zewnątrz promieniowania alfa nie przedstawia szczególnych trudności. Nawet cząstki alfa wysyłane przez preparat stykający się bezpośrednio z ciałem człowieka nie są w stanie zaatakować tkanki żywej, gdyż zostają całkowicie zaabsorbowane przez warstwę zrogowaciałych komórek naskórka. Natomiast nieodzowne jest stosowanie specjalnych urządzeń zabezpieczających przed przenikaniem substancji promieniotwórczych, wysyłających cząstki alfa, do wnętrza organizmu ludzkiego za pośrednictwem dróg oddechowych czy innych otworów naturalnych.

Wysyłane przez liczne substancje promieniotwórcze cząstki beta zdolne są przenikać przez warstwy powietrza o grubości sięgającej często kilku metrów, co odpowiada kilkucentymetrowej warstwie tkanki zwierzęcej.

Innymi słowy nieosłonięte źródła promieniowania beta mogą w wielu przypadkach stanowić dla człowieka poważne niebezpieczeństwo zewnętrzne, nie mówiąc już o oczywistym niebezpieczeństwie grożącym w razie przeniknięcia znacznej ilości takiej substancji promieniotwórczej do wnętrza organizmu. Lecz zastosowanie cienkich osłon metalowych lub nieco grubszych ze szkła pozwala już na praktycznie całkowite zabezpieczenie pracowników przed szkodliwym działaniem promieni beta.

Szczególne trudności nastręcza ochrona personelu przed działaniem promieni gamma (lub rentgenowskich). W odróżnieniu bowiem od cząstek alfa i beta, krótkofalowe promieniowanie elektromagnetyczne nie posiada ograniczonego zasięgu lecz rozchodzi się w każdym ośrodku zgodnie z wykładniczym prawem pochłaniania, przenikając przy dostatecznie dużych natężeniach początkowych wielocentymetrowe warstwy ołowiu. Toteż nawet te promienie gamma, które docierają z zewnątrz do ciała ludzkiego, mogą zaatakować nie tylko tkankę mięśniową, ale także kości i narządy wewnętrzne. Stosowanie ekranów absorpcyjnych, które by zabezpieczyły całkowicie przed działaniem tak przenikliwego promieniowania, jest w praktyce niezmiernie utrudnione. Coraz częściej spotyka się pomysłowe urządzenia automatyczne pozwalające na przeprowadzanie licznych operacji z silnymi źródłami promieniotwórczymi przy całkowitym zabezpieczeniu rąk operatora przed bezpośrednim zetknięciem z substancją promieniującą. Wszędzie jednak wymaga się konieczności stałej kontroli dawki promieniowania gamma (lub rentgenowskiego), na jaką narażeni są pracownicy laboratoriów badawczych, klinik czy fabryk w warunkach ekspozycji zawodowej.

Jonizacja miarą działania biologicznego

Działanie biologiczne promieniowania ciał promieniotwórczych związane jest przede wszystkim z zachodzącymi w tkankach podczas napromienienia procesami jonizacji. O skutku biologicznym napromienienia decyduje więc ta część energii promieniowania padającego na po-

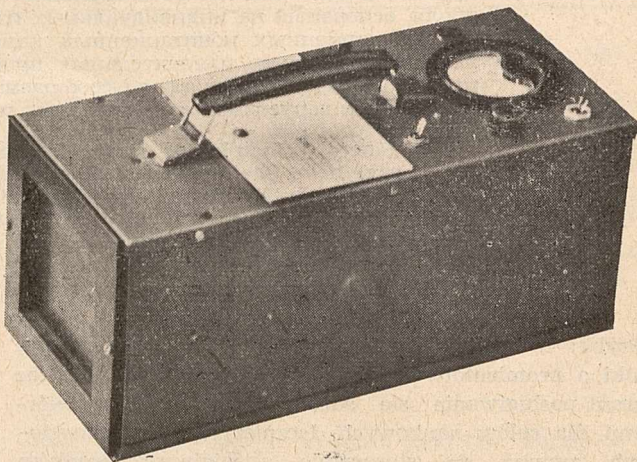
wierzchnię ciała, która po pochłonięciu jej przez materiał tkanek zużywa się za pośrednictwem różnych mikroprocesów na wytworzenie w tym materiale znacznej liczby jonów. Teoretycznie współczynnik absorpcji promieniowania gamma (względnie rentgenowskiego) zależy od długości fali padającego strumienia fotonów jak również od średniej liczby atomowej materiału pochłaniającego. Lecz praktyka wykazała, że tzw. „rumień popromienny” skóry, stanowiący biologiczną miarę stopnia napromienienia ciała promieniowaniem gamma (lub rentgenowskim), jest zawsze proporcjonalny do wywołanej przez tę samą dawkę promieniowania jonizacji w powietrzu i to niezależnie od długości fali użytego promieniowania. Ponadto, jak łatwo wyliczyć, średnia liczba atomowa materiału tkanek mięśniowych (7,1) równa się niemal dokładnie średniej liczbie atomowej powietrza (7,2). Dlatego też począwszy od roku 1928 przyjmuje się w radiologii jonizację wywołaną przez dowolną dawkę promieniowania gamma (lub rentgenowskiego) w powietrzu za miarę działania biologicznego tej dawki.¹⁾

Dawki promieniowania gamma (lub rentgenowskiego) wyrażamy zwykle w rentgenach. Zgodnie z definicją przyjętą na 5 Międzynarodowym Kongresie Radiologii w roku 1937 jeden rentgen odpowiada takiej ilości promieniowania rentgenowskiego lub gamma, która pochłonięta całkowicie przez 0,001293 g powietrza (tj. 1 cm³ suchego powietrza w warunkach normalnych) wytworzy tam jony dodatnie i ujemne o globalnym ładunku 1 jednostki elektrostatycznej każdego znaku. Uwzględniając wartość bezwzględną ładunku elementarnego łatwo wyliczyć, że 1 rentgen odpowiada wytworzeniu 2,08.10⁹ par jednwartościowych jonów w 1 cm³ suchego powietrza w warunkach normalnych lub 1,62.10¹² par jednwartościowych jonów w 1 g powietrza. Ponieważ energia niezbędna dla wytworzenia jednej pary jonów jednwartościowych w powietrzu jest wielkością stałą i wynosi według dokładnych oznaczeń 32,5 eV, jeden rentgen (1 r) odpowiada pochłonięciu przez każdy gram napromienionej warstwy powietrza energii w ilości 83 ergów.²⁾

Niewielka objętość dowolnej substancji, np. tkanki zwierzęcej, otrzymuje dawkę 1 r, jeżeli jest wystawiona na działanie promieniowania rentgenowskiego lub gamma o takim natężeniu i przez taki okres czasu, że gdyby ta sama globalna ilość promieniowania padła na taką samą objętość powietrza, to w każdym gramie powietrza wytworzyłoby się 1,62.10¹² par jonów. Jak już wspominaliśmy, tkanka mięśniowa ma w przeliczeniu na gram substancji zdolność absorpcyjną zbliżoną do zdolności absorpcyjnej powietrza. Natomiast skóra (o zawartości do 4% siarki) i kości (zawierające do 8% fosforu i do 16% wapnia) odznaczają się wyższą od tkanki mięśniowej średnią liczbą atomową, co prowadzi do silniejszego pochłaniania energii promieniowania, natomiast tkanka tłuszczowa wykazuje pochłanianie znacznie słabsze. Mimo istnienia wyraźnych różnic pomiędzy zdolnością absorpcyjną różnych rodzajów tkanek, w praktyce przyjmuje się zwykle, że 1 rentgen odpowiada zawsze pochłonięciu 83 ergów na 1 gram ciała ludzkiego, niezależnie od rodzaju napromienionej tkanki oraz długości fali użytego promieniowania.³⁾ Należy dodać, że w przypadku cząstek alfa lub beta posługujemy się zamiast 1 r jednostką 1 rep,⁴⁾ stanowiącą dawkę dowolnego promieniowania odpowiadającą absorpcji 83 ergów na gram tkanki lub powietrza.

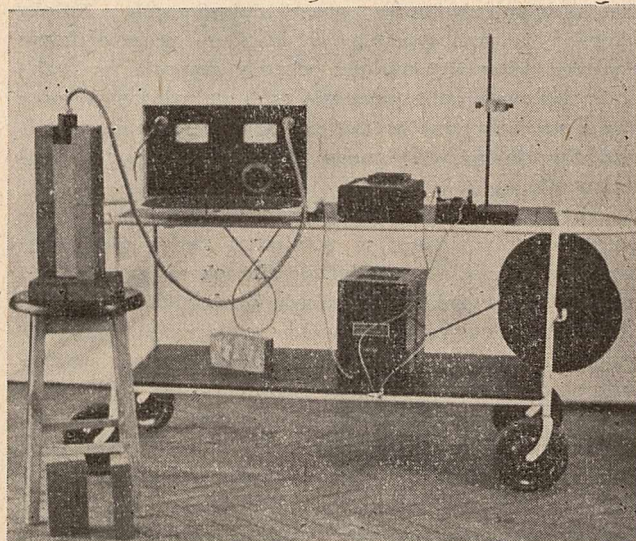
Metody kontroli napromienienia

Kontrolę napromienienia można prowadzić w dwojaki sposób. Jeżeli mamy do czynienia z dużymi pomieszczeniami, w których zatrudniona jest większa liczba pracowników poddanych działaniu stałego (w przybliżeniu) natężenia bezpośredniego oraz rozproszonego promieniowania gamma (lub rentgenowskiego), najdogodniej jest stosować metodę systematycznych pomiarów tego promieniowania w odpowiednio wybranych „typowych” miejscach lokalu laboratoryjnego, klinicznego czy fabrycznego. Pomiaru tego rodzaju przeprowadza się zwykle przy pomocy dużych komór jonizacyjnych zaopatrzonych w dostatecznie czułe elektrometry lub też korzysta się z tzw. monitorów promieniowania (rys. 1). W przypadkach zaś,



Rys. 1 Monitor promieniowania (konstrukcji Państwowego Zakładu dla Badań Fizykochemicznych w Krakowie)

gdy natężenie badanego promieniowania leży poniżej granicy stosowalności wspomnianych przyrządów, posługujemy się licznikami G.M. (rys. 2). Jeżeli użyte do pra-



Rys. 2 Zestaw do pomiarów rozkładu natężeń promieniowania gamma (lub rentgenowskiego) przy pomocy liczników G. M.

cy przyrządy wycechować przy pomocy wzorca radowego, to można wyniki pomiarów wyrażać od razu w rentgenach. Jak wykazały systematyczne badania przeprowadzone przez Złotowskiego i Zakrockiego na terenie Insty-

¹⁾ „roentgen equivalent physical”.

tutu Onkologii w Gliwicach w szerokim zakresie pomiarowym od 10^{-6} r/godz. do 100 r/godz., uzyskany tą drogą rozkład średnich dawek dobowych promieniowania gamma radu przypadających na poszczególne grupy pracowników pokrywa się z oznaczonym dla tych samych grup rozkładem nasilenia odczynu popromiennego krwi⁴).

Nie należy jednak zapominać, że rozkład promieniowania w danym pomieszczeniu ulega bardzo często znacznym wahaniom wskutek sporadycznych zmian w rozmieszczeniu materiału promieniotwórczego, a ponadto dużą trudność stanowi dokładne określenie czasu przebywania każdego pracownika w otoczeniu wybranych punktów pomiarowych. Dlatego też z punktu widzenia bezpieczeństwa pracy wyznaczane krzywe rozkładu promieniowania mają jedynie znaczenie orientacyjne. Natomiast dla uzyskania dokładnych danych, obrazujących ekspozycję zawodową poszczególnych pracowników, niezbędne jest stosowanie metod kontroli pozwalających na pomiary indywidualne.

Najwłaściwszą metodą kontroli indywidualnych skutków napromienienia winna być metoda biologiczna polegająca najczęściej na badaniu odczynu popromiennego krwi pracowników. Ponieważ jednak na skład morfologiczny krwi wpływa mnóstwo czynników ubocznych, stosowane obecnie biologiczne metody kontroli na ogół nie wystarczają i muszą być uzupełniane pomiarami fizycznymi.⁵) Nie bez znaczenia jest również fakt, że pomiary fizyczne są dla pracowników znacznie mniej kłopotliwe niż analiza krwi oraz, że zajmują znacznie mniej czasu i nie wymagają specjalnie wyszkolonych sił fachowych.

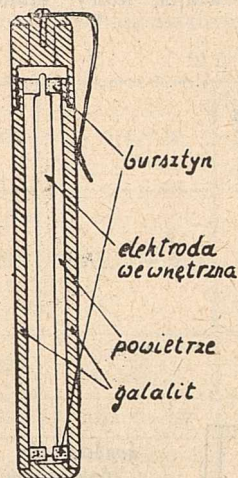
Kontrola oparta na indywidualnych pomiarach fizycznych ma za zadanie dostarczenie ścisłych informacji dotyczących rodzaju i stopnia ekspozycji, na jaką narażeni są poszczególni pracownicy. Najprostsza metoda kontroli fizycznej polega na zaopatrzeniu pracowników w kasety z filmem fotograficznym o odpowiednio dobranej charakterystyce. Jeżeli naświetlone badaniem promieniowaniem filmy wywoływać w ściśle kontrolowanych warunkach, wówczas uzyskane zaczernienie może stanowić stosunkowo dokładną miarę stopnia napromienienia jakiemu uległaby ta część ciała pracownika, którą film zasłaniał. Lecz znacznie cenniejsze są informacje, których dostarczają pomiary elektrometryczne przeprowadzane przy pomocy kieszonkowych komór jonizacyjnych. Każdą taką komorę, stanowiącą w rzeczywistości cylindryczny kondensator powietrzny, ładuje się przed użyciem do określonego napięcia między okładkami. Uwarunkowany napromienieniem stopień rozładowania poszczególnych komór jest bezpośrednią miarą dawki promieniowania pochłoniętej przez ciało danego pracownika w otoczeniu miejsc, w których komory zostały umieszczone.

Kieszonkowe komory jonizacyjne.

Kompletne urządzenie pomiarowe składa się z trzech części: a) właściwej kondensatorowej komory jonizacyjnej, b) urządzenia do ładowania kondensatora do pożądanej różnicy potencjałów oraz c) elektrometru do oznaczania stopnia naładowania lub rozładowania przyrządu. Czułość każdej komory uwarunkowana jest ilością (objętością) zawartego w niej powietrza oraz pojemnością elektrostatyczną kondensatora. Jeżeli wskazania przyrządu pragniemy wyrażać bezpośrednio w rentgenach, to

musimy tak dobrać kształt, wymiary i materiał komory, aby wywoływany w niej przy napromienieniu efekt jonizacyjny nie zależał od widma energii zawartych w promieniowaniu fotonów. Dokładne spełnienie tego warunku następcza duże trudności. Można jednak tak dobrać materiał ścianek komory jak i

elektrody centralnej, że ich średnia liczba atomowa będzie odpowiadała średniej liczbie powietrza i w ten sposób zostanie praktycznie wyeliminowany fotoelektryczny efekt powierzchniowy, który jest funkcją energii pojedynczych fotonów.⁶)



Rys. 3 Schemat kieszonkowej komory jonizacyjnej

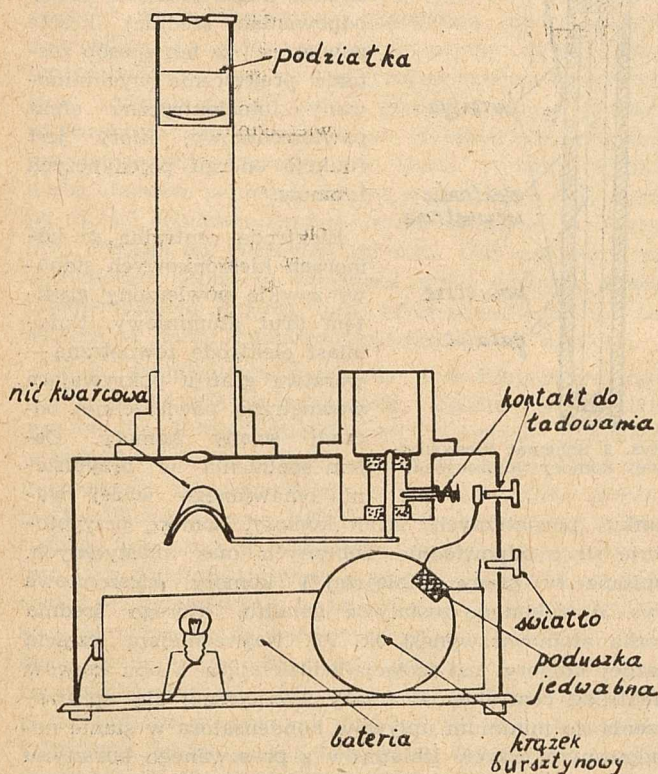
Elektrodę centralną w komorach kieszonkowych stanowi zwykle powleczone grafitem drut aluminiowy. Natomiast elektrodę zewnętrzną — warstwa grafitu pokrywająca wewnętrzną powierzchnię bocznej ściany komory. Celem spełnienia w przybliżeniu omawianego wyżej warunku „powietrznych” ścian komory, komorę przygotowuje się z odpowiednio dobranych mas plastycznych. Opisane w pracy niniejszej*) komory kieszonkowe (rys. 3) wykonane zostały z galalitu, którego średnia liczba atomowa wynosi ok. 7,5. Najważniejszą częścią każdej komory jest izolacja oddzielająca u obu końców elektrodę centralną od ściany zewnętrznej dla sprowadzenia do minimum upływów kondensatora w stanie naładowanym. Użycie izolatorów z prasowanego bursztynu bałtyckiego pozwoliło na zredukowanie upływów przy pełnym napięciu 160 V do 0,5 — 0,8 V na dobę i to przy normalnych wahańach temperatury i wilgotności powietrza. Na uwagę zasługuje fakt, że opisywane w literaturze zagranicznej kieszonkowe komory jonizacyjne, posiadające zwykle izolatory polistyrenowe, okazują przy tym samym napięciu (150 — 160 V) upływy rzędu 2 V na dobę.⁷)

Przedstawiony na rys. 4 dawkomierz służy zarówno do ładowania poszczególnych komór do pożądanego napięcia, jak i do pomiaru stopnia rozładowania osiągniętego po wystawieniu tychże komór na działanie promieniowania jonizującego. Przed każdorazowym użyciem komory zdejmuję się nagwintowaną nasadkę ochronną i całą komorę umieszcza się w tulei (A) dawkomierza (rys. 5), po czym obracając za pomocą gałki (B) krążek bursztynowy umieszczony pomiędzy dwiema poduszkami jedwabnymi ładuje się komorę tak długo, dopóki obserwowana przez mikroskop C nić kwarcowa elektrometru nie osiągnie punktu zerowego na skali. Urządzenie ładujące połączone jest z kontaktami prowadzącymi do osadzonej w tulei komory, w ten sposób, że wewnętrzna elektroda aluminiowa ładuje się zawsze ujemnie względem zewnętrznej elektrody grafitowej. W niektórych przyrządach handlowych ładowanie przeprowadza się przy pomocy wmontowanego na stałe specjalnego elektronowego układu zasilającego. Rozwiązanie to, mające liczne zalety ma jednak tę istotną wadę, że wymaga źródła prądu, które nie zawsze jest pod ręką tam, gdzie pra-

*) Część doświadczalna niniejszej pracy wykonana była w 1951 r. w ramach działalności Państwowego Zakładu dla Badań Fizykochemicznych w Krakowie.

gniemy przeprowadzić pomiary kontrolne. Zastosowane przez nas ładowanie elektrostatyczne uniezależnia wykonanie pomiarów od sieci elektrycznej.

Po wystawieniu komory na działanie badanego promieniowania, umieszcza się ją ponownie w tulei dawkomierza i oznacza stopień rozładowania, który stanowi



Rys. 4. Schemat dawkomierza

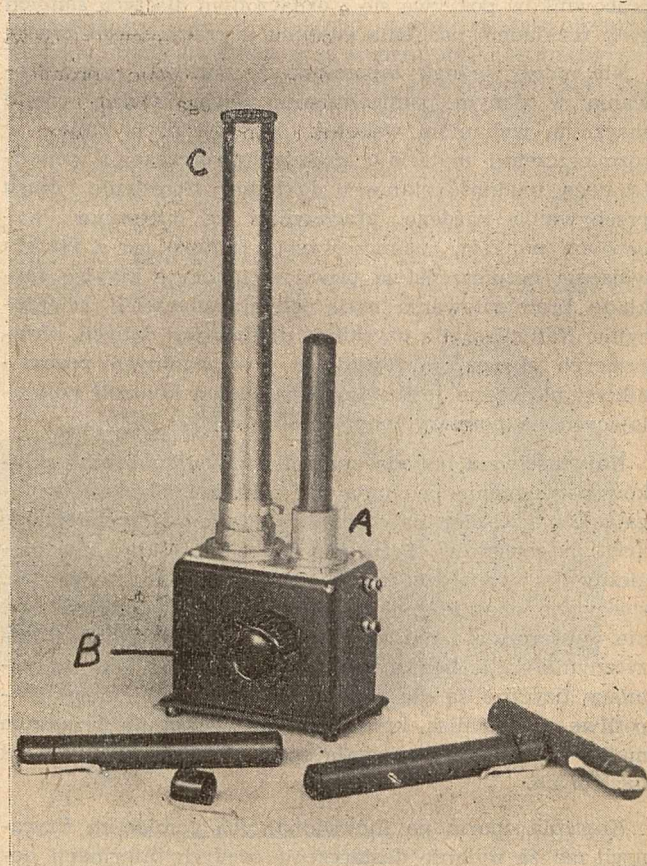
miarę napromienienia. Dla wycechowania wskazań elektrometru w rentgenach przeprowadza się serię pomiarów przy użyciu źródła promieniotwórczego o dokładnie znanej ilości radu w równowadze z jego produktami rozpadu. Ponieważ wiadomo, że w tych warunkach 1 mg radu w osłonie 0,5 mm platyny wywołuje w powietrzu w promieniu 1 m jonizację odpowiadającą $8,39 \cdot 10^{-4}$ r/godz⁸⁾ stosując różnej mocy igły radowe i dobierając odpowiednio odległości można wyznaczyć szereg punktów na skali zgodnie ze wzorem:

$$r/\text{godz} = 8,39 \cdot 10^{-4} \cdot (a/d^2)$$

gdzie a — ilość radu w miligramach, zaś d — odległość środka komory od źródła w metrach.

Liczne pomiary wykazały, że skala wskazań elektrometru jest praktycznie liniowa. Dla dokładnego wyznaczenia średniej wartości jednej podziałki skali poddano całą serię identycznych komór galaitowych równoczesnemu napromienieniu w zupełnie jednakowych warunkach. W tym celu umieszczono wszystkie komory na obwodzie koła rowerowego zawieszonego na przechodzącej przez oś długiej nitce styłonowej, której przedłużenie stanowiło uchwyt dla ampulek radowych umieszczonych w małym gniazdku ołowianym. Chociaż całe to urządzenie znajdowało się pośrodku dużego pokoju (5 m x 8 m), to jednak kolejne pomiary ujawniły nierównomierny wpływ promieniowania odbitego od poszczególnych ścian i okien na rozładowanie komór umieszczonych w jednakowych odległościach od preparatu radowego. Wpływ

ten usunięto dopiero, gdy całe koło wraz z rozmieszczonymi na nim komorami poddano w czasie naświetlania jednostajnemu ruchowi obrotowemu za pomocą regulo-



Rys. 5. Dawkomierz wraz z osadzoną w nim kieszonkową komorą jonizacyjną (konstrukcji Państwowego Zakładu dla Badań Fizykochemicznych w Krakowie)

wanego podmuchu wentylatora elektrycznego. Mierzony w tych warunkach stopień rozładowania poszczególnych komór stanowił miarę dawki wysyłanego przez źródło radowe promieniowania jonizującego. Jak wynika z danych zestawionych w tablicy I, wartości uzyskane dla poszczególnych komór różnią się bardzo nieznacznie między sobą, a jedna kreska skali elektrometru odpowiada średnio $0,0039 \pm 0,0001$ r. W tab. II zestawiono dane ilustrujące bieg własny opisanych przez nas komór kieszonkowych. Poza dwiema komorami, w których stwierdzono wyraźne defekty konstrukcyjne, wszystkie pozostałe wykazywały w ciągu doby bieg własny 0,5 — 0,6 podziałki (uwarunkowany poza wpływem kondensatora również działaniem jonizacyjnym promieniowania kosmicznego oraz występujących ewentualnie w laboratorium zanieczyszczeń promieniotwórczych), co odpowiada zaledwie około 2 milirentgenom na dobę. Pełny zakres pomiarowy opisanych komór wynosi ok. 0,4 r. Zakres ten można oczywiście zmieniać przez wybór odpowiedniego stosunku pojemności elektrostatycznej komory do objętości zawartego w niej powietrza. Lecz zarówno względy natury konstrukcyjnej, jak i fakt, że komory kieszonkowe przeznaczone są przede wszystkim dla kontrolnych pomiarów jednodobowych, a dopuszczalne napromienienie pracownika w ciągu doby wyraża się dawką rzędu 0,01 do 0,1 r, zdecydowały o przyjętej powszechnie zasadzie nie przekraczania dla pełnego zakresu pomiarowego wartości 0,5 rentgena.

Wielkość dawki dopuszczalnej.

Badania kliniczne wykazały, że skutki biologiczne napromienienia uwarunkowane są w sposób najbardziej jednoznaczny wielkością tzw. dawki globalnej, to jest ogólnej ilości energii pochłoniętej przez cały organizm.

T a b l i c a I

Nr pomiaru	21	22	23	24	25
Czas naświetl. w godz.	2	3,9	1	2,75	2
Obliczona wartość dawki w rentg.	0,125	0,296	0,098	0,193	0,151
Nr komory	Stopień rozładowania komory w podział. skali				
6	30	74	25	49,5	38
7	31	74	26	50,5	39
9	32,5	74	26	49	39
10	32	73,5	26,5	49,5	38,5
11	31	74	25	50	38,5
12	31,5	74,5	26	50	38,5
13	31,5	74	25,5	49	38
14	32	73	25,5	50	38,5
17	32	74	26	50	39
21	31	73	25	48	39
22	31	72,5	25	48,5	—
23	31,5	72,5	26,5	48,5	39,5
24	31	72,5	26	49	38
25	31,5	72,5	26,5	49	38
26	—	73	—	49,5	39,5
Srednie wychylenie	31,3	73,2	25,7	49,3	38,6
Ilość rentg. na 1 podz. skali	0,0040	0,0040	0,0038	0,0039	0,0039

Ilości energii wywołujące już wyraźne skutki biologiczne są bardzo małe. Tak np. dawka śmiertelna wynosi dla człowieka około 500 r przy jednorazowym napromienieniu całego ciała. W tych warunkach każdy gram ciała otrzyma średnio $500 \times 83 = 41,500$ ergów, co odpowiada

T a b l i c a II

Nr pomiaru	11	12	14	21
Czas trwania pomiaru w godz.	45	123	48	1288 (53 3/4 doby)
Komora Nr	Bieg własny komór w podziałkach skali			
6	1	2,5	1	24
7	2	2	1	25
9	1,5	2,5	1	35
10	1	2,5	2	22
11	—	—	2	63
12	1	1	1	22
13	—	2	1	22
14	1,5	2	1	28
15	64	89	53	—
17	2	3,5	1	32
20	11	25	10,5	—
21	1	3,5	1	38
22	1	2	1	22
23	1	3	1	24
24	0,5	1,5	0,5	24
25	2	5	3	50
26	1	3	1	40
Bieg średni w ciągu doby	0,6	0,5	0,6	0,6

podwyższeniu temperatury człowieka zaledwie o 0,001°C. O tym jak małe zmiany w materiale napromienionych tkanek towarzyszą groźnym skutkom biologicznym

świadczy następujące wyliczenie. Dawka 1 r powoduje jonizację rzędu 10¹² atomów na gram tkanki napromienionej. Jonizacja odpowiadająca dawce śmiertelnej wyraża się więc liczbą rzędu 10¹⁴ — 10¹⁵ at/gram. Innymi słowy śmierć organizmu uwarunkowana jest zaatakowaniem średnio 1 atomu na każde 10,000,000 atomów wchodzących w skład materiału tkanek.

T a b l i c a III

Rok	A u t o r	Max. do- puszcz. dawka dobową	L i t e r a t u r a
1931	Wintz i Rump	0,25 r	wg H.M. Parker „Advances in Biological and Medical Physics”. t. I. str. 247 (Academic Press, New York, 1948)
1931	Bureau of Standards	0,02 r	Bureau of Standards Bulletin H 15 (1931)
1934	Mutscheller	0,15 r	Radiology 22, 739 (1934)
1935	R. Glocker i E. Kaupp	0,15 r	Strahlentherapie 20, 144 (1935)
1936	Bureau of Standards	0,01 r	Bureau of Standards Bulletin Nr 20 (1936)
1941	L.S. Taylor	0,02 r	J. Am. Med. Assoc. 116, 136 (1941)
1946	E. Lorenz	0,02 r	Atomic Energy Commission Report MDDC, nr 653, 654, 655, 656, (1946)
1947	R. M. Sievert	0,008 r	British J. of Radiol. 20, 306 (1947)
1948	Przepisy Min. Ochrony Zdrowia ZSRR	0,01 r	P. G. Lejtes, B. I. Marcinkowski i L. K. Chocianow, „Gigiena труда i promyszlennaja” sanitaria” str. 74 (Medgiz, Moskwa, 1950)
1951	Międzynarodowy Kongres Ochrony przed Promieniowaniem (ICRP)	0,05 r	Nucleonics 8, 32 (1951)

Nagromadzony dotąd materiał obserwacyjny i doświadczalny pozwala określić w przybliżeniu wielkość dawki promieniowania gamma, której działanie na organizm ludzki nawet w ciągu długiego okresu czasu nie prowadzi do żadnych trwałych zmian biologicznych. Jak wiadomo, każdy człowiek poddany jest przez całe życie stałemu napromienieniu przez promieniowanie kosmiczne, którego średnia dawka na powierzchni ziemi wynosi 0,0001 r na dobę. Na ludzi działa również stale promieniowanie gamma substancji promieniotwórczych, występujących lokalnie w glebie, skałach, wodach mineralnych a nawet w powietrzu. Dawki dobowe promieniowania pochodzącego z tego źródła nie przekraczają na ogół 0,0003 r. Wreszcie przeprowadzone systematyczne badania na terenie laboratorium w Oak Ridge wykazały, że nawet kilkoletnie stałe działanie dawki dobowej 0,005 r nie powoduje żadnych uchwytynych zmian morfologicznych.) Ponieważ w przypadku ekspozycji zawodowej równoczesnemu napromienieniu podlega zwykle nie cały organizm, a tylko niektóre części ciała tzw. „dawki dopuszczalne”, oznaczane na podstawie badań biologicznych (np. składu morfologicznego krwi) są zwykle kilka-

dziesiąt razy wyższe. Wystarczy wskazać, że świecące tarcze zegarków ręcznych zawierają od 0,2 do 2 mikrogramów substancji promieniotwórczej (radu, radioru, mezotoru) i wywołują napromienienie niewielkiej powierzchni przedramienia dawką dobową 0,1 do 0,5 r. Chociaż napromienienie to ma charakter stały w ciągu kilku czy kilkunastu lat, nie stwierdzono dotąd nigdy jakichkolwiek skutków szkodliwych. Jak wynika z załączonego zestawienia (tab. III) oznaczone przez różnych autorów na przestrzeni ostatnich 20 lat dopuszczalne dawki dobowe promieniowania rentgenowskiego i gamma wahają się w bardzo szerokich granicach od 0,25 r (Wintz i Rump, 1931) do 0,008 r (Sievert, 1947). W miarę jak przedłuża się okres długoletnich obserwacji oraz zwiększa dokładność kontroli biologicznej, daje się zauważyć systematyczne obniżanie „dawki dopuszczalnej”. Oczywiście należy się zawsze starać o zredukowanie nie dającego się uniknąć napromienienia pracowników do minimum. Lecz w chwili obecnej wydaje się całkowicie uzasadnione twierdzenie, że dawki poniżej 0,1 r/dobę można na ogół traktować jako bezpieczne.) Tym niemniej wartość ta ma znaczenie bardzo względne, gdyż działanie biologiczne określonej dawki promieniowania jest niejednokrotnie zupełnie różne w zależności od specyficznych właściwości organizmu osoby napromienionej. Ponadto przy przewidywaniu skutków napromienienia przekraczającego średnią „dawkę dopuszczalną” nie można się posługiwać metodą ekstrapolacji. Przede wszystkim ze względu na obserwowane często przy napromienianiu tkanek efekty utajone, a także i dlatego, że obok skutków biologicznych, które już od najmniejszych dawek wzrastają proporcjonalnie do stopnia napromienienia (jak np. ogólne przyspieszenie wszystkich procesów związanych ze starzeniem się organizmu) istnieje też

cały szereg takich, które ujawniają się dopiero po przekroczeniu pewnej dawki progowej. Dlatego też celem zapewnienia skutecznej kontroli bezpieczeństwa pracy przy posługiwaniu się substancjami promieniotwórczymi, nieodzowne jest 1° — przeprowadzenie dla każdego pracownika porównania w jak najszerszym zakresie odczynu popromiennego krwi z wynikami indywidualnych fizycznych pomiarów napromienienia oraz 2° — stałe oznaczanie średniej dawki dobowej promieniowania przy pomocy indywidualnych komór jonizacyjnych, w które zaopatrywany jest codziennie każdy pracownik. W tych warunkach kieszonkowe komory jonizacyjne spełniają rolę przyrządu sygnalizującego natychmiast ewentualne przekroczenie w czasie godzin pracy ustalonej dla poszczególnych pracowników „dawki dopuszczalnej”.

Literatura

1. H. M. Parker, „Advances in Biological and Medical Physics”, New York, 1948, R. E. Lapp i H. L. Andrews, Nucleonics, 3, Nr 3, 60 (1948).
2. W. E. Siri, „Isotopic Tracers and Nuclear Radiations”, New York, 1949.
3. C. Goodman, „Science and Engineering of Nuclear Power”, Cambridge, Mass., 1949.
4. I. Złotowski i Z. Zakrocki, „Streszczenia Referatów Naukowych XIV Zjazdu Radiologów Polskich w Poznaniu” (Poznań, 1951).
5. J. J. Nickson, „The Use of Isotopes in Biology and Medicine”, Wisconsin, USA, 1948.
6. Por. W. Weksler, L. Groszew i B. Isajew, „Ionizacyjne metody isledowania izluczenij”, Moskwa — Leningrad, 1949.
7. R. E. Rinacker, Nucleonics, 2, Nr 1, 78 (1948).
8. R. D. Evans, „Advances in Biological and Medical Physics”, New York 1948.
9. P. G. Lejtes, B. I. Marcinkowski i L. K. Chocianow, „Gigiena truda i promyslelnaja sanitaria”, Moskwa, 1950.

Nowe metody ilościowego oznaczania kadmu

I. Wagowe oznaczanie kadmu w postaci żelazocyjanku

A. Basiński i St. Jakubowski

Zakład Chemii Fizycznej Un. im. M. Kopernika, Toruń

Opracowano metodę wagowego oznaczania kadmu przez wytrącenie go z roztworu obojętnego żelazocyjankiem litu w postaci $Cd_2Fe(CN)_6$. Metoda jest dokładna i szybka. Różnice oznaczeń w stosunku do oznaczeń za pomocą elektrolizy nie przekraczają 0,2%. Metody powyższej nie można stosować w obecności kationów tworzących trudno rozpuszczalne związki z anionem żelazocyjankowym jak cynk, miedź, ołów, jak również w obecności soli potasowych i amonowych, z którymi żelazocyjanek kadmu tworzy związki kompleksowe o zmiennym składzie.

Разработан точный и скоростной метод весового определения кадмия осаждением его из нейтрального раствора железистосинеродистым калием как $Cd_2Fe(CN)_6$. Разница полученных результатов по этому методу по отношению к результатам полученным по электролитическому методу не превышает 0,2%. Метод этот неприменим в случае присутствия катионов, дающих трудно растворимые соединения с железистосинеродистым анионом (как цинк, медь, свинец), равно как в присутствии калийных и амониевых солей, образующих с железистосинеродистым калием комплексные соединения переменного состава.

A quick and exact gravimetric method of determining cadmium by precipitation with a small excess of lithium ferrocyanide from neutral solution in the form of $Cd_2Fe(CN)_6$ has been described. The difference of the determination as compared with the electrolytic method does not exceed 0,2%. The method cannot be applied in presence of cations (as zinc, copper, lead) giving sparingly soluble salts with ferrocyanide anion and in the presence of potassium and ammonium salts, which give complex compounds of a variable composition with cadmium ferrocyanide,

I. Część teoretyczna

Jeżeli do roztworu zawierającego jony kadmu dodamy żelazocyjanku potasowego, wytrąca się trudno rozpusz-

czalny osad. Można by przypuszczać, że reakcja powyższa może stanowić podstawę ilościowego oznaczania kadmu. Niestety jednak nie możemy jej wykorzystać analitycznie, gdyż skład wytrąconego osadu nie jest stały, lecz za-

leży od stosunku stężeń $K_4 Fe(CN)_6 : Cd^{++}$ w mieszaninie wyjściowej.

Z opublikowanej niedawno pracy I. Tananajewa i A. Kozłowa¹⁾ wynika, że żelazocyjanek litu zachowuje się odmiennie niż żelazocyjanek potasowy. Jeżeli mianowicie działamy na jony kadmu żelazocyjankiem litu, wytrąca się trudno rozpuszczalny żelazocyjanek kadmowy o ściśle określonym składzie chemicznym odpowiadającym wzorowi $Cd_2Fe(CN)_6$ i niezależnym od stosunku obu reagujących składników. Wobec tego nasuwa się możliwość ilościowego oznaczania kadmu przez wytrącenie go żelazocyjankiem litu.

W oparciu o żelazocyjanek kadmowy zostały przez nas opracowane następujące metody ilościowego oznaczania kadmu:

- 1) metoda wagowa,
- 2) metoda miareczkowa,
- 3) metoda miareczkowania potencjometrycznego,
- 4) metoda oparata na użyciu wskaźników redoks.

Poniżej zostanie opisana metoda wagowa oznaczania kadmu jako $Cd_2Fe(CN)_6$.

II. Część doświadczalna

1. Przygotowanie roztworów podstawowych

Żelazocyjanek litu. Ponieważ żelazocyjanek litu nie można nabyć w handlu, otrzymywaliśmy go laboratoryjnie w następujący sposób¹⁾. Przez działanie octanem ołowiowym na żelazocyjanek potasowy wytrącaliśmy żelazocyjanek ołowiu, na który działaliśmy następnie węglanem litu. Zachodziła reakcja podwójnej wymiany, w wyniku której wytrącał się węglan ołowiu, w roztworze zaś powstawał żelazocyjanek litu.

Do roztworu zawierającego 840 g $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ w sześciu litrach wody dolewaliśmy roztwór zawierający 440 g $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ w czterech litrach wody. Po upływie czterech godzin odsączaliśmy wytrącony osad $Pb_2Fe(CN)_6$ i przemywali go wielokrotnie przez dekantację wodą destylowaną aż do całkowitego usunięcia potasu. Należy podkreślić, że całkowite usunięcie potasu następczo dużo kłopotu i zabierało najwięcej czasu. Wytrącony osad żelazocyjanek ołowiu mieszałyśmy z roztworem zawierającym 148 g Li_2CO_3 w 10 litrach wody i wytrząsałyśmy go przez elektryczną. Mętną ciecz pozostawialiśmy do odstania się na 24 godziny, po czym odsączaliśmy roztwór od węglanu ołowiu. Stężenie

żelazocyjanek litu oznaczaliśmy w klarownym przesączu przez zmiareczkowanie nadmanganianem potasowym.

Roztwór siarczanu kadmu sporządzaliśmy przez rozpuszczenie 256 g $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ w 10 litrach wody destylowanej. Stężenie roztworu oznaczaliśmy wagowo i przez elektrolizę.

Wszystkie stosowane do badań związki były chemicznie czyste.

2. Badanie osadu jaki tworzą jony kadmu z żelazocyjankiem litu

Przed przystąpieniem do właściwego zagadnienia stanowiącego cel pracy postanowiliśmy najpierw sprawdzić skład chemiczny osadu, jaki tworzą jony kadmu z żelazocyjankiem litu w zależności od stosunku obu reagujących składników. W tym celu mieszałyśmy określone objętości obu składników o ściśle znanym stężeniu i po wytrąceniu się osadu oznaczaliśmy w przesączu nadmiar jonów kadmu względnie jonów żelazocyjankowych. Z wyników analizy możemy z łatwością określić skład osadu przy założeniu, że jeden z reagujących jonów znajduje się całkowicie w osadzie.

Do 20 ml 0,1165 m $CdSO_4$ dodawaliśmy w kolbie na 200 ml z biurety lub mikrobiurety, silnie wytrząsając, określoną objętość 0,10379 m $Li_4Fe(CN)_6$. Następnie dopełnialiśmy kolbę wodą destylowaną do kreski i po wymieszaniu przelewaliśmy jej zawartość do suchej butli. Roztwór z osadem wytrząsałyśmy na wytrząsarce elektrycznej w ciągu 2 godzin. Po 24 godzinach osad odsączano i oznaczano w 100 ml przesączu nadmiar jonów Cd^{++} wagowo jako pirofosforan kadmu, względnie jonów $Fe(CN)_6^{4-}$ przez zmiareczkowanie nadmanganianem potasowym.

W tablicy I podaliśmy wyniki pomiarów. Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że przy nadmiarze żelazocyjanek litu skład osadu jest istotnie w szerokich granicach stężeń praktycznie stały niezależnie od stosunku obu reagujących składników, zgodny z wcześniejszymi badaniami I. Tananajewa i A. Kozłowa¹⁾. Jedynie przy nadmiarze jonów kadmu w mieszaninie wyjściowej stosunek stężeń $Fe(CN)_6^{4-} : Cd^{++}$ w osadzie wykazuje wartość o kilka procent mniejszą od wartości teoretycznej (liczby w nawiasach). Ponieważ jednak przy oznaczaniu kadmu w nadmiarze znajduje się zawsze żelazocyjanek litu, wspomniana okoliczność nie zmniejsza zakresu stosowności opracowanej metody.

T a b l i c a I

Skład chemiczny osadu w układzie: $Li_4Fe(CN)_6 + CdSO_4$

Nr	Liczba ml 0,1 m roztworu w mieszaninie wyjściowej		Oznaczony nadmiar w ml 0,1 m roztworu		Przereagowana ilość w ml 0,1 m roztworu		Stosunek: $Li_4Fe(CN)_6 : CdSO_4$	
	$CdSO_4$	$Li_4Fe(CN)_6$	$CdSO_4$	$Li_4Fe(CN)_6$	$CdSO_4$	$Li_4Fe(CN)_6$	roztwór	osad
1	22,53	2,08	18,11	—	4,42	2,08	0,092	(0,471)
2	22,53	4,15	13,78	—	8,75	4,15	0,184	(0,471)
3	22,53	6,23	9,52	—	13,01	6,23	0,276	(0,479)
4	22,53	8,30	5,33	—	17,20	8,30	0,368	(0,483)
5	22,53	12,45	—	1,22	22,53	11,23	0,553	0,498
6	22,53	14,53	—	3,30	22,53	11,23	0,644	0,498
7	22,53	16,61	—	5,36	22,53	11,25	0,737	0,499
8	22,53	18,68	—	7,42	22,53	11,26	0,829	0,500
9	22,53	20,76	—	9,51	22,53	11,25	0,921	0,499
10	22,53	31,14	—	19,85	22,53	11,29	1,382	0,501
11	22,53	41,52	—	30,23	22,53	11,29	1,843	0,501
12	22,53	51,90	—	40,64	22,53	11,26	2,303	0,500
13	22,53	62,27	—	50,99	22,53	11,28	2,764	0,501
14	22,53	72,65	—	61,37	22,53	11,28	3,224	0,501
15	22,53	83,03	—	71,73	22,53	11,30	3,685	0,502
16	22,53	93,41	—	82,11	22,53	11,30	4,146	0,502
17	22,53	103,78	—	92,46	22,53	11,33	4,607	0,502

3. Własności żelazocyjanku kadmowego

Żelazocyjanek kadmowy strącony z obojętnego roztworu CdSO_4 za pomocą żelazocyjanku litu tworzy biały osad z odcieniem żółtawokremowym. Początkowo wytrąca się osad gruboziarnisty, kłaczkowaty, lecz w miarę zbliżania się do punktu równoważnikowego nasycenia kłaczkę stają się coraz mniejsze wskutek działania peptyzującego jonów żelazocyjankowych. Im większy jest nadmiar dodanego żelazocyjanku litu, tym osad jest drobniejszy i trudniejszy do sączenia. Osad sedymentuje całkowicie dopiero po upływie 18 godzin.

Aby ułatwić koagulację osadu, można dodać do roztworu azotanu wapniowego. Stwierdzono, że do 200 ml roztworu zawierającego 10 ml 0,1 m CdSO_4 można dodać 10 ml 1 m azotanu wapniowego bez obawy ujemnego wpływu na wynik analizy opisywaną metodą. Większe ilości azotanu wapniowego mogą spowodować wytrącanie się (w przypadku CdSO_4) osadu CaSO_4 . Soli amonowych i potasowych nie można stosować jako koagulatora, gdyż ich obecność powoduje tworzenie się połączeń kompleksowych o zmiennym składzie. Gdy nadmiar żelazocyjanku litu w roztworze jest nieznaczny, wytrącony osad sedymentuje w ciągu kilkunastu minut.

Pod wpływem kwasów żelazocyjanek kadmu ulega rozkładowi. Nawet w roztworze słabo zakwaszonym rozkłada się zarówno żelazocyjanek kadmowy, jak i znajdujący się w nadmiarze żelazocyjanek litu, co może spowodować błąd analizy.

Świeżo strącony osad żelazocyjanku kadmowego przechodzi przez sączek z bibuły oraz przez sączki szklane, nie przechodzi natomiast przez tygiel z dnem porowatym. Odsączanie osadu strąconego na zimno bez dodatku koagulatora oraz przemycie go 100 ml wody wymaga około 6 godzin. Jeżeli strącanie osadu odbywało się w obecności azotanu wapniowego jako koagulatora, czas ten skraca się do 4 godzin. Czas sączenia i przemywania możemy skrócić bardzo znacznie jeżeli strącanie i sączenie prowadzimy na gorąco. Istotnie bowiem sączenie i przemywanie około 0,25 g żelazocyjanku kadmowego trwa na gorąco zaledwie 40–50 minut. Osad żelazocyjanku kadmowego możemy suszyć w temperaturze do 180° bez obawy dostrzegalnego rozkładu. Suszenie do stałej wagi w temperaturze 140° trwa 4–5 godzin, w temperaturze zaś 180° — około 3 godzin. Należy zaznaczyć, że suszenie nawet w temperaturze 100° powoduje zniebieszczenie osadu. Osad suszony w temperaturze 140° niebieszczeje już po 5–10 minutach, następnie zaś staje się szaroniebieski, wreszcie — żółtawokremowy.

4. Przebieg analizy

Przeprowadzono wielką liczbę prób zmierzających do ustalenia optymalnych warunków ilościowego oznaczenia kadmu w postaci żelazocyjanku. Badano wpływ stężenia, temperatury, dodatku alkoholu, czasu przemywania i suszenia. Stwierdzono, że dla uzyskania dokładnych wyników należy strącać kadm na gorąco nieznacznym nadmiarem żelazocyjanku litu. Zbyt duży nadmiar strącającego odczynnika powoduje wzrost błędu analizy wskutek adsorpcji jonów żelazocyjankowych przez osad. Warunki optymalne prowadzenia analizy są następujące.

Roztwór siarczany kadmowego zawierający 0,1–0,2 g kadmu rozcieńczano w zlewce do 200 ml, dodawano 10 ml 1 n azotanu wapniowego i ogrzewano do wrzenia. Następnie dodawano porcjami 0,02 n roztworu żelazocyjanku litu, przy czym każdą następną porcję wlewano dopiero po opadnięciu osadu (osad opada bardzo szybko). Gdy wytrącanie się osadu, widoczne z powstającego zmętnienia, stawało się trudne do zaobserwowania (co następuje w pobliżu punktu równoważnikowego nasycenia), odlewano połowę roztworu z nad osadu do drugiej zlewki i dodawano do niej małymi porcjami roztwór $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ aż do stwierdzenia jego nadmiaru. W tym celu wyjmowano bagietką kroplę roztworu i zadawano ją kroplą roztworu alunu albo chlorku żelazowego aż do wystąpienia wyraźnej barwy niebieskiej. Wówczas sączono roztwór przez tygiel z dnem porowatym na gorąco. Roztwór w zlewce z głównym osadem rozcieńczano do 200 ml gorącą wodą, dodawano taką samą porcję roztworu $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ jak do poprzedniej zlewki i sączono zaraz na gorąco. Osad przemywano około 100 ml gorącej wody i suszono w temperaturze 140° do stałej wagi.

Tablica II

Zawartość kadmu w 10 ml roztworu podstawowego oznaczona elektrolitycznie i wagowo jako CdSO_4

Nazwa metody	Zawartość kadmu w 10 ml roztworu podstawowego w gramach					
Elektroliza	0,1178	0,1180	0,1177	0,1177	0,1175	—
Jako CdSO_4	0,1180	0,1186	0,1175	0,1180	0,1178	0,1176

Średnio: 10 ml roztworu podstawowego zawiera 0,1178 g kadmu.

Aby sprawdzić dokładność opracowanej metody oznaczano zawartość kadmu w 10 ml roztworu podstawowego równolegle za pomocą następujących metod: 1) elektrolitycznie, 2) wagowo jako CdSO_4 , 3) wagowo jako $\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. Dwie pierwsze metody dawały wyniki zgodne, w granicach błędu doświadczenia, średnio 0,1178 gramów kadmu. Wartość tę przyjęliśmy za porównawczą (patrz tablica II).

W tablicy III podano wyniki oznaczeń metodą opracowaną przez nas.

Tablica III

Zawartość kadmu w 10 ml roztworu podstawowego oznaczona jako $\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$

Nr	Objętość roztworu ml	Objętość 1 m $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ml	Waga osadu $\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ g	Zawartość kadmu g	Różnica oznaczeń %
1	300	10	0,2295	0,1181	+ 0,25
2	300	10	0,2294	0,1181	+ 0,25
3	300	10	0,2281	0,1174	— 0,34
4	300	10	0,2289	0,1178	0,00
5	300	10	0,2294	0,1181	+ 0,25
6	300	10	0,2298	0,1182	+ 0,34
7	300	10	0,2292	0,1179	+ 0,08
8	300	10	0,2301	0,1184	+ 0,51
9	300	bez koagulatora	0,2298	0,1182	+ 0,34
10	300	bez koagulatora	0,2293	0,1180	+ 0,18
11	300	bez koagulatora	0,2289	0,1178	0,00

Tablica IV
Zawartość kadmu oznaczona jako $\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$

Nr	Objętość roztworu ml	Objętość 1 m $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ml	Waga osadu $\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ g	Zawartość kadmu		Błąd oznaczenia ‰
				oznaczona g	obliczona g	
1	300	10	0,1422	0,0731	0,0730	+ 0,14
2	300	10	0,1605	0,0826	0,0825	+ 0,12
3	300	10	0,1785	0,0918	0,0919	- 0,11
4	300	10	0,1881	0,0968	0,0966	+ 0,21
5	300	10	0,1945	0,1001	0,1003	- 0,20
6	300	10	0,2199	0,1132	0,1132	0,00

W ostatniej kolumnie pionowej podano różnice oznaczeń w stosunku do wartości porównawczej (0,1178 g kadmu). Analizy 9—11 przeprowadzono bez dodatku koagulatora. Sączenie i przemywanie trwało w tych przypadkach znacznie dłużej (około $1\frac{1}{2}$ godziny), wyniki były jednak zgodne z poprzednimi.

Przeprowadzano również oznaczenia z różnymi ilościami kadmu. W tym celu brano z biurety ściśle odmierzane próbki roztworu podstawowego i analizowano je w sposób zwykły. Kilka wyników tego rodzaju oznaczeń podano w tablicy IV.

Jak widzimy z tablic III i IV, błąd analizy nie przekracza w zwykłych warunkach kilku dziesiątych ‰. Stąd

wynika, że metoda jest dokładna i może znaleźć zastosowanie do oznaczania kadmu tym bardziej, że jest szybka. Należy jednak zaznaczyć, że nie możemy jej stosować w obecności kationów tworzących trudno rozpuszczalne związki z jonem żelazocyjankowym (jak cynk, miedź, ołów), jak również w obecności soli amonowych i potasowych, które tworzą z żelazocyjankiem kadmowym połączenia kompleksowe o zmiennym składzie.

Literatura

1. I. Tananajew, A. Kozłow. *Ž. Anal. Chim.* 6, 149 (1951)

Identyfikacja faz krystalicznych przy pomocy dyfrakcji promieni rentgenowskich

Z. Bojarski

Zakład Fizyki Instytutu Metalurgii

Podano zasadę identyfikacji faz krystalicznych na podstawie badania dyfrakcji promieni rentgenowskich. W szczególności omówiono metodę Debye-Scherrera, rentgenograficzną granicę rozpoznawalności i metodykę pracy. Zestawiono szereg przykładów stosowania metody głównie w hutnictwie i przemyśle ceramicznym.

Рассмотрен принцип идентификации кристаллических фаз на основании исследования дифракции рентгеновских лучей. В частном рассмотрены метод Дебай — Шерера, рентгенографический предел идентификации и методика исследовательских работ. Приведен ряд примеров применения метода в металлургии и керамической промышленности.

The principle of identification of crystalline phases based on investigating the diffraction of X-ray has been given. The Debye-Scherrer method, the roentgenographic identification range and the method of operation have been particularly described. Some examples of application of the method especially in foundries and in ceramics have been outlined.

1. W s t ę p

W wielu przypadkach dla pełnego scharakteryzowania badanego materiału, zadecydowania o jego przydatności czy sposobie dalszej przeróbki konieczne jest zidentyfikowanie występujących w nim faz krystalicznych.

Analiza chemiczna daje możliwość oznaczenia jakościowego i ilościowego poszczególnych pierwiastków w badanej substancji, nie daje jednak odpowiedzi na to, w jakich formach krystalograficznych atomy tych pierwiastków występują. Podaje ona np. sumaryczną zawartość SiO_2 w wyrobach krzemionkowych bez rozróżnienia występujących tam trzech postaci polimorficznych krzemionki: kwarcu, trydymitu i krystobalitu, których zawartość decyduje o jakości wyrobu. Analiza chemiczna podając, że badane ciało składa się z n% składnika A i m% składnika B, nie mówi zwykle nic czy składniki te występują jako mieszanina, roztwór stały czy związek chemiczny.

Przez wiele lat jedyną drogą identyfikacji faz krystalicznych była metoda mikroskopowa wykorzystująca własności optyczne badanych ciał. Metoda ta jest jednak ograniczona wielkością kryształów. Jeżeli wielkość kryształów jest mniejsza od zdolności rozpoznawczej mikroskopu, rozpoznanie i identyfikacja faz krystalicznych jest niemożliwa. Nawet w tym przypadku, gdy faza krystaliczna jest widoczna pod mikroskopem, zidentyfikowanie jej dosyć często napotyka na trudności natury technicznej, zwłaszcza przy badaniu ciał nieprzezroczystych dla promieni świetlnych.

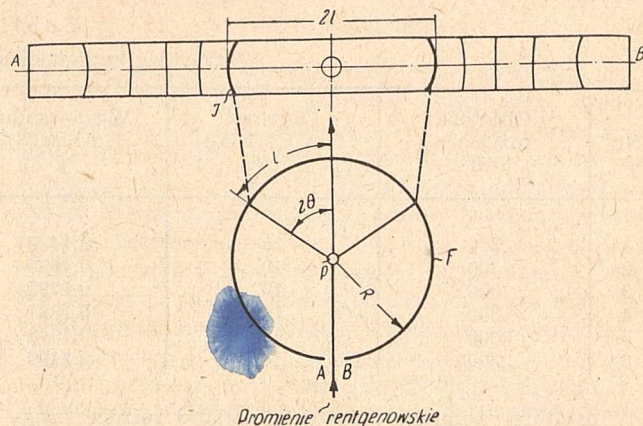
W ostatnich czasach coraz szersze zastosowanie do identyfikacji faz krystalicznych znajdują metody oparte na dyfrakcji promieni rentgenowskich. Są one uzupełnieniem i rozszerzeniem danych otrzymywanych przy pomocy analizy chemicznej i badań mikroskopowych.

W technice mamy zazwyczaj do czynienia z ciałami wielokrystalicznymi. Największe więc znaczenie dla iden-

tyfikacji faz krystalicznych mają metody rentgenowskie, których obiektem badań są polikrystały. Na pierwszym miejscu pośród nich znajduje się metoda Debye-Scherrera.

2. Metoda Debye-Scherrera

Przedmiotem badań w metodzie tej są substancje polikrystaliczne. W przypadku substancji w postaci proszku (stąd używana nazwa „metoda proszkowa”) próbkę do badań przygotowuje się przez napylenie na pręcik szklany lub umieszczenie w cienkościennej kapilarze ze specjalnego szkła. Niekiedy badaną substancję sprasowuje się na odpowiedniej grubości pręcik z domieszką lepiszcza nie dającego refleksów dyfrakcyjnych. Próbkę z metali można obrabiać mechanicznie na odpowiednie pręciki, wytrawiając następnie w kwasach ich warstwę zewnętrzną, która może wykazywać pewne zniekształcenia spowodowane obróbką. Zwykle średnica pręcika używanego w metodzie Debye-Scherrera waha się w granicach 0,2 do 1 mm. Próbkę umieszcza się w osi kamery¹⁾ mającej kształt płaskiego walca (rys. 1).



Rys. 2 — Schemat kamery Debye-Scherrera wraz z rozwiniętym filmem, na którym widoczne są refleksy interferencyjne.

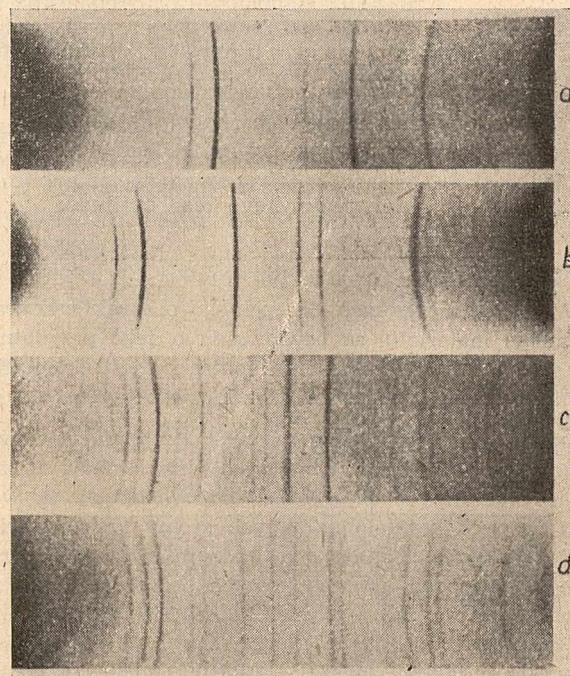
F — błona fotograficzna
R — promień kamery
P — próbka
I — refleksy interferencyjne

Rys. 2 przedstawia schematycznie zasadę metody Debye-Scherrera oraz wygląd rozwiniętego filmu z otrzymanymi refleksami interferencyjnymi.

W zależności od potrzeb badawczych używamy promieni rentgenowskich o różnej długości fali oraz kamer o różnych średnicach. Opisana klasyczna kamera Debye'a ulega modyfikacjom w zależności od aktualnych potrzeb.

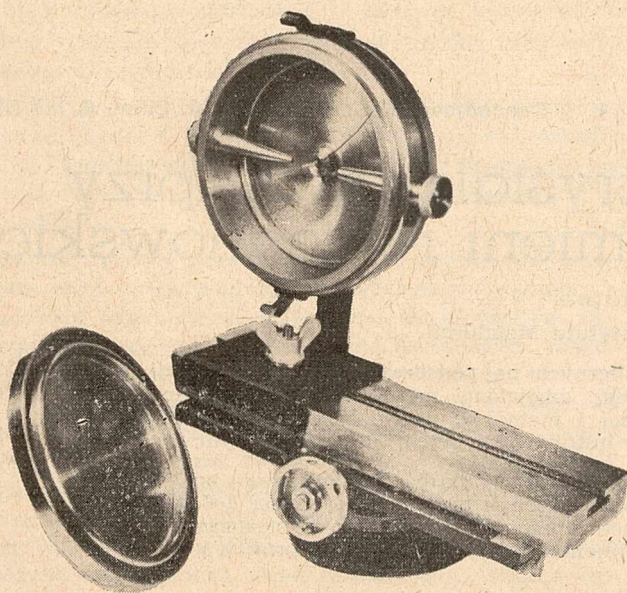
3. Zasady identyfikacji faz krystalicznych przy pomocy dyfrakcji promieni rentgenowskich

Ogólnie można założyć, że rentgenogramy interferencyjne są charakterystyczne dla faz krystalicznych. Każdy rentgenogram charakteryzuje położenie poszczególnych refleksów i ich natężenie. Ilustruje to rys. 3, na którym pokazano rentgenogramy Fe i jego tlenków wykonane w tych samych warunkach (promieniowanie i średnica kamery). Różnice w położeniu i natężeniu refleksów interferencyjnych są wyraźne.



Rys. 3 — Rentgenogramy + Fe i jego tlenków

a) α Fe c) Fe₃O₄
b) FeO d) α Fe₂O₃



Rys. 1 — Kamera Debye-Scherrera ϕ — 114,6 mm, bez pokrywy, widoczna rurka kolimatorowa i odprowadzająca (wykonano w Inst. Met.)

Wiązka promieni rentgenowskich dostaje się do kamery przez rurkę kolimatorową zaopatrzoną w odpowiednie przesłony, pada na preparat i ulega ugięciu na jego sieci krystalicznej. Promienie rentgenowskie tylko wtedy ulegają ugięciu na poszczególnych płaszczyznach sieciowych kiedy spełnione jest podstawowe prawo Braggów:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (1)$$

n — rząd refleksu interferencyjnego

λ — długość fali promieni rentgenowskich

d — odległość pomiędzy płaszczyznami

θ — kąt ugięcia promieni rentgenowskich.

Celem zwiększenia prawdopodobieństwa otrzymania refleksu od każdej płaszczyzny, preparat obraca się dookoła osi pobocznic walca kamery, co powoduje zmianę kątów padania promieni rentgenowskich na poszczególne płaszczyzny krystaliczne. Na pobocznic kamery umieszczona jest błona rentgenowska, na której otrzymujemy ślady ugiętych promieni w postaci linii interferencyjnych. Pierwotna wiązka promieni odprowadzana jest z kamery przy pomocy rurki odprowadzającej.

W przypadku mieszanin faz krystalicznych otrzymujemy wszystkie refleksy charakterystyczne składników, w przypadku zaś roztworów stałych — refleksy charakterystyczne jednego ze składników o zmienionych nieco odległościach. Przy pomocy dyfrakcji promieni rentgenowskich jesteśmy więc w stanie stwierdzić, jakie fazy krystaliczne występują w badanych substancjach. Możemy zatem określić, w jakiej formie krystalicznej występuje wykryta analitycznie krzemionka oraz czy znalezione przez analizę chemiczną pierwiastki A i B występują w badanym materiale jako mieszanina, roztwór stały czy związek chemiczny.

Refleksy interferencyjne powstają nawet w przypadku, gdy wielkość kryształitów jest rzędu kilku podstawowych komórek sieciowych, w każdym z trzech kierunków osi krystalograficznych. Możliwe więc jest rozpoznanie substancji o submikroskopowej wielkości ziarna. Ze względu na minimalne ilości substancji potrzebnej do przeprowadzenia identyfikacji metodą tę zalicza się do metod mikroanalitycznych. W przeciwieństwie do metod mikroskopowych, które wymagają specjalnego przygotowania preparatów (złądy) identyfikacja rentgenograficzna nie stawia takich wymagań, wobec czego przygotowanie próbki jest mniej kłopotliwe. Do zalet metody należy również to, że próbki nie ulegają praktycznie zniszczeniu oraz, że wyniki analizy utrwalone są na błonie fotograficznej, co w każdej chwili umożliwia ponowną kontrolę.

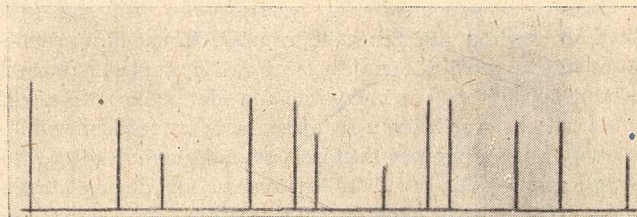
3. 1. Rentgenograficzna granica rozpoznawalności faz krystalicznych

Rentgenowska metoda identyfikacji faz krystalicznych pozwala na pewne i obiektywne wyniki. Wystąpienie charakterystycznych refleksów danej fazy krystalicznej bezwzględnie pozwala twierdzić, że faza ta znajduje się w badanym materiale. Na odwrót jednak niepojawienie się refleksów danej fazy nie upoważnia do twierdzenia, że w badanym materiale faza ta nie występuje. Zachodzi bowiem możliwość, iż faza znajduje się w ilości niedostatecznej do wytworzenia charakterystycznych dla siebie refleksów interferencyjnych. Identyfikacja więc faz w mieszaninach wieloskładnikowych uzależniona jest od ich rentgenograficznej granicy rozpoznawalności.

Natężenie linii interferencyjnych fazy krystalicznej, która jest składnikiem mieszaniny, zależy od jej zawar-

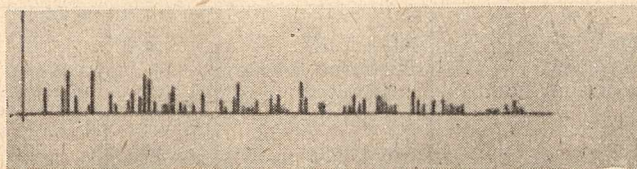
tości w tej mieszaninie. Na przykład przy pewnej zawartości fazy A występują na rentgenogramie mieszaniny A — B wszystkie jej charakterystyczne linie interferencyjne. Stopniowe zmniejszenie % zawartości fazy A powoduje osłabienie intensywności jej linii silnych oraz zanik interferencji słabych. Przy pewnej zawartości procentowej fazy A zanikają także jej linie interferencyjne najsilniejsze, co uniemożliwia identyfikację. Ta procentowa zawartość składnika w mieszaninie, przy której zanika jego diagram interferencyjny, nosi nazwę rentgenowskiej granicy rozpoznawalności. Stopniowy zanik charakterystycznych linii interferencyjnych składnika w miarę zmniejszania jego zawartości w mieszaninie zobrazowany jest na wykresach kreskowych (rys. 4). Na osi odciętych zaznaczone jest położenie poszczególnych refleksów interferencyjnych, na osi rzędnych ich natężenie.

Rentgenograficzna granica rozpoznawalności dla faz krystalicznych leży zazwyczaj w obszarze kilku procent. Metoda identyfikacji nie nadaje się więc do oznaczania małych domieszek i zanieczyszczeń. W przypadkach gdy specjalną wagę przywiązuje się do oznaczenia substancji krystalicznej występującej w mieszaninie w małej ilości, należy przeprowadzić frakcjonowanie mieszaniny pod kątem wzbogacenia jej w interesujący nas składnik. Wzbogacenie to można przeprowadzić przez pławienie, wirowanie, rozpuszczanie, wzbogacanie magnetyczne itp.



Rys. 5 — Ilustracja rentgenogramu substancji wysokosymetrycznej.

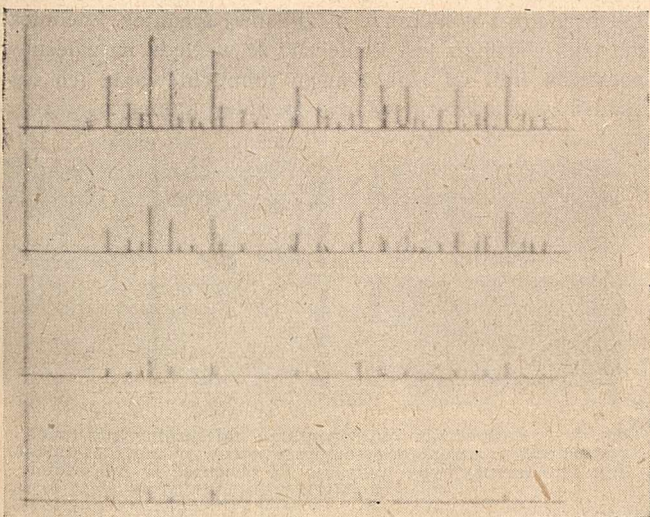
Poszczególne fazy krystaliczne różnią się między sobą granicą rozpoznawalności, a nawet w obrębie jednej i tej samej fazy krystalicznej granica rozpoznawalności zmienia się w zależności od pozostałych składników występujących w mieszaninie.



Rys. 6 — Ilustracja rentgenogramu substancji niskosymetrycznej.

Substancje krystaliczne wysokosymetryczne (np. układ regularny, heksagonalny, tetragonalny) posiadają stosunkowo mało refleksów interferencyjnych lecz o dużej intensywności (rys. 5). Pozwala to na ich identyfikację nawet przy zawartości poniżej 1%. Diagramy substancji niskosymetrycznych (układ trójskośny, jednoskośny) zawierają dużą ilość refleksów interferencyjnych o słabej intensywności (rys. 6), co powoduje ich dużo większą granicę rozpoznawalności.

Na wielkość granicy rozpoznawalności ma również wpływ wielkość ziarna fazy krystalicznej i jakość ukształtowania jego siatki (defekty). Niedostateczne wykształcenie sieci krystalicznych objawia się rozmyciem i osłabieniem intensywności refleksów, co utrudnia identyfikację.



Rys. 4 — Stopniowy zanik refleksów interferencyjnych w miarę zmniejszania procentowej zawartości fazy w mieszaninie.

Zmiana granicy rozpoznawalności fazy krystalicznej w zależności od rodzaju mieszaniny, w której faza ta występuje, polega na nakładaniu się refleksów interferencyjnych składników mieszaniny. Ilustruje to rys. 7. Przy identyfikacji fazy A w mieszaninie z fazą D najsilniejsze refleksy fazy A nakładają się na refleksy fazy D. W tym przypadku charakterystyczne dla fazy A są refleksy o średniej intensywności. Przy identyfikacji fazy A wobec B charakterystyczne dla niej są refleksy o silniejszej intensywności. Widoczne więc jest, że granica rozpoznawalności fazy A wobec D będzie większa niż wobec fazy B. Przy operowaniu rentgenowską granicą rozpoznawalności należy zawsze pamiętać dla jakich mieszanin granica ta została wyznaczona.

Oprócz omówionych czynników natury ogólnej wpływających na wielkość rentgenowskiej granicy rozpoznawalności, należy również zwrócić uwagę na postać ziarn krystalicznych badanej mieszaniny. Zdarza się, że jedna z faz krystalicznych tworzy jądro ziarna, które otoczone jest powłoką fazy drugiej. W takim przypadku wykrycie fazy krystalicznej znajdującej się wewnątrz jest trudne. Również przy dużych różnicach w wielkości ziarn poszczególnych faz, wykrycie ich nie jest łatwe. Zaleca się wtedy dokładne sproszkowanie badanej substancji, które rozczłonkowując ziarno umożliwia danie refleksów fazy ukrytej oraz doprowadza wielkość ziarn do jednakowej wartości.

Granica rozpoznawalności uzależniona jest także od techniki wykonania rentgenogramów. Używanie promieniowania o możliwie najdłuższej fali i kamer o dużych średnicach umożliwia korzystne dla identyfikacji rozdzielanie refleksów. Celem zmniejszenia w kamerach promieniowania rozproszonego, które pogarsza jakość zdjęć, stosuje się specjalne rurki kolimatorowe lub używa się kamer próżniowych, ewentualnie wypełnionych wodorem.

Dla zobrazowania wielkości rentgenowskiej granicy rozpoznawalności i jej zmian związanych ze składem mieszanin, przytaczam w tablicy 1 kilka wartości liczbowych, z których część podana została przez E. Brandenbergera²⁾.

T a b l i c a 1

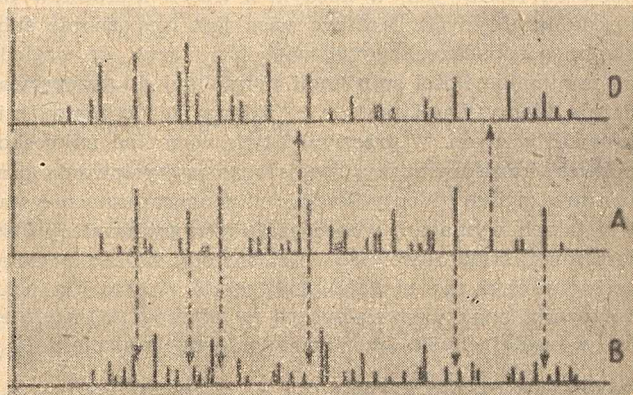
Identyfikowana faza krystaliczna	Skład mieszaniny	Granica rozpoznawalności	U w a g i
Ni	Ni + NiO	2%	w kamerze o atm. wodorowej 3%
Sn szara	Sn szara + Sn biała	10%	
montmorillonit	bentonity	10%	
Sb	Sb + Cu	1—2%	
3CaO.Al ₂ O ₃	3CaOAl ₂ O ₃ + 3CaO		
	SiO ₂	4%	
MgO	cement — klinkier	2,5%	
CaO	„ „	2,5%	
3CaO.Al ₂ O ₃	„ „	6%	
3CaO.SiO ₂	„ „	6%	
4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	„ „	15%	
2CaO.SiO ₂	„ „	15%	
Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + Fe ₃ O ₄	1—2%	
Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃ + Fe ₃ O ₄	1—2%	
kwarc	kwarc + krystobalit	1—2%	

3. 2. Ograniczenia metody identyfikacji faz krystalicznych

Jak każda metoda badawcza tak i rentgenowska identyfikacja faz krystalicznych posiada swoje ograniczenia. Przedmiotem identyfikacji mogą być tylko ciała stałe i to krystaliczne. Do dalszych ograniczeń należy zaliczyć stosunkowo wysoką granicę rozpoznawalności poszczegól-

nych faz w mieszaninach, co dotyczy specjalnie ciał krystalicznych niskosymetrycznych. Pod tym względem badania mikroskopowe są o wiele czulsze.

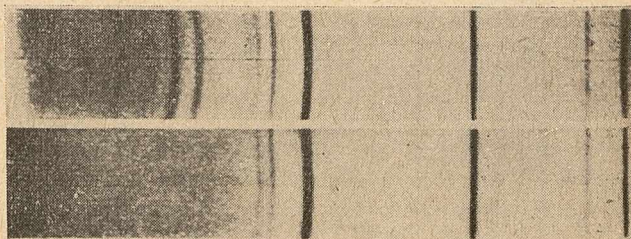
W przypadku badania roztworów stałych, spotykanych często w stopach i minerałach, identyfikacja faz krystalicznych napotyka na pewne trudności. Założenie, że rentgenogram proszkowy substancji jest dla niej charakterystyczny, w przypadku roztworów stałych nie zawsze jest słuszne. Może się znaleźć kilka roztworów stałych dających ten sam diagram zarówno w pozycji linii jak i ich intensywności, zmiany bowiem parametrów sieci krystalicznej rozpuszczalnika mogą być jednakowe dla kilku substancji wchodzących z nim w roztwór.



Rys. 7 — Ilustracja wpływu składu mieszaniny na wielkość granicy rozpoznawalności.

4. Metodyka przeprowadzenia identyfikacji faz krystalicznych

W przypadku gdy badana substancja jest na tyle znana, że prawdopodobieństwo występowania jej ogranicza się do kilku faz krystalicznych, identyfikacja jest prosta i szybka. Wykonuje się wówczas rentgenogramy wchodzących w grę substancji jako wzorców i porównuje je z rentgenogramem substancji nie znanej (rys. 8). Porównanie to przeprowadza się przez ułożenie zdjęć obok siebie i sprawdzanie zgodności położenia linii interferencyjnych oraz ich natężenia. Taką bezpośrednią identyfikację można przeprowadzić tylko wtedy, gdy wszystkie zdjęcia wykonane zostały promieniowaniem o tej samej długości fali i w kamerze o tej samej średnicy. Zachowanie tego warunku jest konieczne ze względu na zależność położenia linii od stosowanego promieniowania (co wynika z prawa Braggów) oraz średnicy kamery.



Rys. 8 — Zestawienie rentgenogramu mieszaniny substancji krystalicznych z rentgenogramem wzorcowym MgO. Zgodność linii interferencyjnych wskazuje na obecność w mieszaninie MgO.

W przypadku gdy badana substancja jest mało znana, zidentyfikowanie jej przez wykonanie zdjęć wzorcowych jest trudne, gdyż wymagałoby wykonania olbrzymiej

ilości zdjęć. Rozwiązanie zagadnienia musi się raczej opierać na systematycznej klasyfikacji diagramów interferencyjnych, scharakteryzowanych przez wartości niezależne od warunków wykonania zdjęcia (od promieniowania i średnicy kamery). Uzyskuje się wówczas możliwość porównania diagramu badanej substancji z dużą liczbą innych diagramów, co zwiększa wybitnie możliwości identyfikacji nieznanych substancji.

Jedną z najważniejszych przyczyn hamujących rozpowszechnienie rentgenograficznych metod identyfikacji faz krystalicznych był właśnie brak obszernych zestawień charakteryzujących diagramy proszkowe substancji. Obecnie dysponujemy już kilku klasyfikacjami diagramów interferencyjnych, z których najważniejsza jest klasyfikacja ASTM ^{3,4)}. Diagram każdej substancji jest w tej klasyfikacji scharakteryzowany przez wartości odstępów płaszczyzn sieciowych „d” oraz natężenie względne każdej linii interferencyjnej w stosunku do linii najsilniejszej. Wartości „d” są charakterystyczne dla każdej fazy krystalicznej, bez względu na rodzaj używanego promieniowania i średnicę kamery, natomiast natężenie linii zależy od rodzaju używanego promieniowania. Praktycznie jednak zależność ta przy identyfikacji nie odgrywa większej roli. Do celów identyfikacji wystarcza zazwyczaj wzrokowy pomiar natężenia linii, fotometrowanie jest praktycznie niepotrzebne.

Charakterystyka diagramów interferencyjnych za pomocą wartości „d” i względnych natężeń linii pozwala na porównanie rentgenogramów bez względu na długość fali promieniowania i wielkość kamery, w której były wykonane. Mając wykonany rentgenogram substancji identyfikowanej (rys. 2) przeprowadzamy na nim pomiar odległości symetrycznych refleksów (2 l), a znając średnicę kamery, w której wykonano zdjęcie, przeliczamy zmierzoną odległość 2 l na wartość kątową, która odpowiada wartości czterech kątów ugięcia (4 θ). Posługując się dalej równaniem Braggów (1) i znając θ obliczone w sposób podany wyżej oraz długość fali λ , na której wykonano rentgenogram, obliczamy wartość odległości między płaszczyznami „d”. Otrzymane wartości „d” identyfikujemy z wartościami podanymi w katalogach.

Klasyfikacja ASTM stwarza więc możliwości szerszego rozpowszechnienia metody identyfikacji. Użyteczność katalogu będzie stale wzrastać w miarę zwiększania się ilości scharakteryzowanych substancji.

5. Uwagi praktyczne odnośnie przeprowadzenia identyfikacji faz krystalicznych metodą rentgenowską

Rentgenograficzna metoda identyfikacji faz nie może być prowadzona niezależnie od metod optycznych i chemicznych. Analiza chemiczna i badania optyczne pozwalają bowiem zacieśnić liczbę wchodzących w grę faz krystalicznych, a tym samym wybitnie ułatwiają przeprowadzenie identyfikacji rentgenograficznej.

Stosowanie metody bezpośredniego porównania rentgenogramu identyfikowanego materiału z rentgenogramem wzorcowym jest najwłaściwsze. W przypadkach, gdy konieczne jest posługiwanie się klasyfikacją ASTM, należy po zidentyfikowaniu substancji wykonać rentgenogram wzorcowy i porównać go z rentgenogramem otrzymanym z badanej substancji. Tylko wtedy można być zupełnie pewnym, że identyfikacja jest właściwa.

W przypadku zidentyfikowania badanego materiału jako mieszaniny pewnych faz krystalicznych, należy sporządzić mieszaninę sztuczną tych samych składników, a

wykonany z tej mieszaniny rentgenogram porównać z rentgenogramem badanej substancji. O ile przygotujemy kilka mieszanin sztucznych o różnych stosunkach ilościowych składników, to przez porównanie natężenia linii na ich rentgenogramach z rentgenogramami identyfikowanymi można ilościowo oszacować skład badanego materiału.

Zwykle przy porównaniu otrzymanych z rentgenogramu wartości „d” z wartościami zamieszczonymi w katalogu ASTM stwierdzamy pewne różnice. Są one głównie skutkiem absorpcji promieni w próbce. Różnice te rosną z wielkością „d”; dla $d=3\text{ \AA}$ mogą wynosić 2%, dla mniejszych wartości „d” różnice szybko maleją i dla $d=1\text{ \AA}$ nie powinny wynosić więcej niż 0,2%. Różnice te można zmniejszyć przez dodanie do badanych substancji domieszek substancji wzorcowych, które pozwalają na wyliczenie właściwej poprawki na absorpcję w próbce.

Zdarza się, że pewne refleksy istniejące w charakterystyce substancji zamieszczonej w klasyfikacji ASTM nie występują na otrzymanych rentgenogramach. Jeżeli jest to refleks o słabej intensywności to można założyć, że rentgenogram, z którego wykonano charakterystykę zamieszczoną w ASTM, był jakościowo lepszy niż rentgenogram otrzymany przy identyfikowaniu i stąd obecność w nim słabych refleksów. Możliwe jest jednak także, że wzorce substancji używanych przez ASTM były zanieczyszczone obcą fazą krystaliczną, od której pochodzi ten właśnie słaby refleks.

W niektórych przypadkach zdarza się, że refleks obserwowany na rentgenogramie badanej substancji nie znajduje się w jej charakterystyce umieszczonej w katalogu ASTM. Jest wtedy bardzo prawdopodobne, że refleks należy do innego składnika. Nie jest jednak niemożliwe, że jest on właściwym składnikiem rentgenogramu. Większość bowiem charakterystyk ASTM otrzymano przez promieniowanie $K\alpha\text{Mo}$, które nie pozwala na dokładny rozdział linii, szczególnie o małych kątach ugięcia. W tych właśnie wątpliwych wypadkach konieczne jest wykonanie wzorcowego rentgenogramu i stwierdzenie na nim ewentualnie braku obecności linii podanych przez ASTM. Istnieją nieliczne substancje zupełnie różne, które posiadają podobne diagramy proszkowe, wtedy identyfikacja ich opiera się na wynikach analizy chemicznej i badań optycznych.

Przy identyfikacji faz krystalicznych w mieszaninach, szczególnie w przypadkach identyfikacji niewielkich domieszek, należy dążyć do rozdzielenia mieszaniny na poszczególne składniki. Dobre rezultaty daje często segregacja mieszaniny pod mikroskopem, co zresztą nie jest trudne ze względu na minimalne ilości substancji potrzebnej do wykonania zdjęcia.

6. Przykłady zastosowania rentgenowskiej metody identyfikacji faz krystalicznych

6. 1. Kontrola przebiegu reakcji chemicznych

Rentgenowska metoda identyfikacji pozwala ustalić skład krystaliczny produktów reakcji chemicznych. Stwarza więc możliwość stwierdzenia, które z wyjściowych składników przereagowały i jaki związek jest produktem końcowym. Jeżeli reakcja przebiega przez stadia pośrednie, to przez identyfikację substancji pobranych w poszczególnych stadiach reakcji możemy ustalić przebieg całego procesu poczynając od substancji wyjściowych przez pośrednie aż do produktów końcowych. Na tej podsta-

wie możemy napisać równanie chemiczne, według którego proces przebiega. Metoda jest więc wielką pomocą w zakresie preparatyki chemicznej, gdzie służy do autorytatywnego stwierdzenia, czy otrzymany produkt jest faktycznie preparatem żądanym.

6. 1.1. Kontrola procesu otrzymywania CrB

Przy opracowywaniu w Instytucie Metalurgii metody otrzymywania CrB konieczne było przeprowadzenie wszechstronnej analizy produktów końcowych reakcji i stwierdzenie w nich obecności borku chromu. Analiza chemiczna wykazywała obecność Cr i B jako substancji zasadniczej, stwierdzenie jednak czy chrom i bor występują jako oddzielne fazy krystaliczne, czy tworzą związki chemiczne, czy ewentualnie roztwory stałe napotykało na drodze badań chemicznych na duże trudności. Nie uzyskano również rezultatów przy pomocy badań mikroskopowych. Identyfikacja produktów reakcji na drodze rentgenograficznej nie napotkała na trudności. Dzięki znajomości składu krystalicznego produktów otrzymywanych w różnych warunkach technologicznych dobrano najodpowiedniejsze, przy których głównym produktem był CrB . Metoda rentgenograficzna posłużyła więc w tym przypadku nie tylko do stwierdzenia obecności CrB lecz także do dobrania warunków technicznych procesu jego produkcji.

6. 1. 2. Ustalenie przebiegu reakcji chemicznych CaC_2 i CaSi_2

Mieszaninę węgliku wapnia i krzemku wapnia w stosunku molekularnym dokładnie roztarto i podgrzano do 1500°C w próżniowym piecu elektrycznym. Przed reakcją mieszanina miała wygląd ciemnego proszku, którego rentgenogram zawierał charakterystyczne refleksy CaC_2 i CaSi_2 . Produkt reakcji miał taki sam wygląd jak mieszanina wyjściowa, rentgenogram jednak zawierał tylko refleksy charakterystyczne dla węgliku krzemu. Na tej podstawie można ustalić przebieg reakcji wg równania: $\text{CaC}_2 + \text{CaSi}_2 \rightarrow 2\text{Ca} + 2\text{SiC}$.

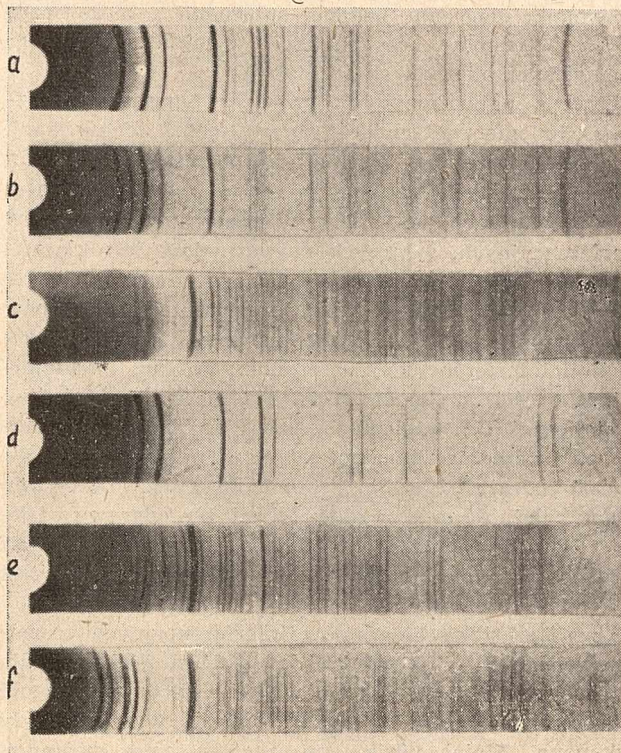
6. 1. 3. Kontrola procesu otrzymywania proszku Fe na drodze chemicznej⁵⁾

Produkowano proszek Fe na drodze chemicznej, przy czym szczególną uwagę zwracano aby proszek ten nie zawierał tlenków żelaza. Zarówno analiza chemiczna jak mikroskopowa nie dawały możliwości kontroli otrzymanego produktu. Stosowanie identyfikacji rentgenograficznej dało pozytywne wyniki i pozwoliło ustalić najkorzystniejsze warunki otrzymywania proszku Fe .

6. 1. 4. Identyfikacja faz krystalicznych w ołowianych płytach akumulatorowych⁶⁾

Ołowiane płyty akumulatorowe były poddawane identyfikacji w stanie naładowanym i rozładowanym. Ze względu na wielkość ziarn występujących w nich faz krystalicznych identyfikacja mikroskopowa była niemożliwa. Na rys. 9 zamieszczono otrzymane rentgenogramy. Rentgenogram a jest wzorcem PbO_2 , rentgenogram f jest wzorcem PbSO_4 . Płyta dodatnia naładowana jak wykazuje rentgenogram b składa się głównie z PbO_2 , występują w niej jednak ślady PbSO_4 i pewna ilość PbO . Rentgenogram płyty po rozładowaniu c wykazuje, że PbO_2 ulega przemianom w PbSO_4 . Okazało się, że pozostawienie przez dłuższy okres czasu akumulatora rozładowanego nie powoduje żadnych zmian strukturalnych w warstwie PbSO_4 . Różnica między płytą świeżo rozładowaną a zestarzałą polega jedynie na wielkości ziarna

PbSO_4 i jego większej ilości. Naładowana płyta ujemna d składa się w przeważającej części z Pb z pewną zawartością PbSO_4 . Całkowicie rozładowana składa się z PbSO_4 (rys. 9 e).



Rys. 9 — Zestawienie rentgenogramów otrzymanych przy badaniu płyt akumulatorowych.

- a) PbO_2
- b) dodatnia płyta akumulatora naładowanego
- c) dodatnia płyta akumulatora rozładowanego
- d) ujemna płyta akumulatora naładowanego
- e) ujemna płyta akumulatora rozładowanego
- f) PbSO_4

6. 1. 5. Identyfikacja faz w wypalkach piritowych

Jest to zagadnienie interesujące zarówno przemysł chemiczny jak i hutniczy. Stwierdzenie bowiem jakie fazy występują w wypalkach daje obraz przebiegu procesu spalania oraz dostarcza wskazówek, jaki należy obrać sposób przeróbki, by otrzymać z nich materiał nadający się do wsadu wielkiego pieca. Przeprowadzenie identyfikacji mikroskopowej jest trudne. Z pomocą przychodzą w tym wypadku metody rentgenograficzne. Stwierdzenie, w jakiej postaci występuje w wypalkach cynk (czy jako spinel ZnFe_2O_4 czy jako ZnS lub ZnSO_4) jest istotne, gdyż składnik ten musi być usunięty przed wprowadzeniem wypalków do wielkiego pieca.

6. 2. Identyfikacja produktów korozji

Identyfikacja produktów korozji jest pierwszym etapem ustalenia przyczyn a tym samym zastosowania środków zaradczych. Ze względu na minimalną ilość substancji potrzebnej do przeprowadzenia identyfikacji rentgenograficznej, metoda ta jest bardzo cenna w badaniach produktów korozji, gdzie często dysponujemy znikomymi ich ilościami np. warstwy powierzchniowe.

6. 2. 1. Identyfikacja składu krystalicznego skorodowanej rury chłodzącej pieca martenowskiego⁵⁾

Ścianka rury chłodzącej pieca martenowskiego wykazywała rozwarstwienia wyraźnie widoczne gołym okiem. Przeprowadzenie analizy chemicznej poszczególnych

warstw było trudne, gdyż oddzielały się one ciężko od siebie a poza tym kawałek rury, którym dysponowano, posiadał niewielkie wymiary. Gdyby nawet przeprowadzono analizę chemiczną poszczególnych warstw, nie dałaby ona identyfikacji składu krystalicznego, który by mógł rzucić światło na przyczynę korozji. Identyfikacja faz krystalicznych metodą rentgenowską nie napotkała na trudności. Stwierdzono, że od strony wewnętrznej, gdzie przepływała woda, rura pokryta była cienką warstwą CaSO_4 z małą domieszką CaCO_3 . Następną warstwę składała się z samego siarczanu wapnia. Warstwę trzecią tworzył FeO , pod którym znajdowała się czwarta warstwa nieskorodowana.

6. 2. 2. Identyfikacja produktów korozji rury przegrzewaczy pary⁵⁾

Celem stwierdzenia przyczyn korozji rur przegrzewaczy pary w pewnym kotle należało ustalić skład krystaliczny tworzącej się na rurach warstwy korozyjnej. Warstwa ta była cienka (0,05 — 0,1 mm) tak, że przeprowadzenie analizy chemicznej następczo trudności, a badania mikroskopowe nie dały rezultatów. Identyfikację przeprowadzono szybko i bez większych trudności metodą rentgenowską. Z posiadanego kawałka rury zdrapano nieco warstwy skorodowanej i wykonano jej rentgenogram. Okazało się, że produktem korozji były tlenki żelaza FeO i Fe_3O_4 z przewagą FeO . Pozwoliło to na wysunięcie wniosków co do przyczyn korozji.

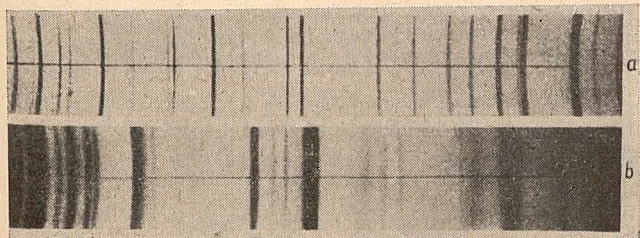
6. 3. Przykłady identyfikacji odmian polimorficznych ciał krystalicznych

Wiele ciał krystalicznych pod wpływem czynników zewnętrznych, takich jak np. temperatura, przebudowuje swoją sieć krystaliczną wytwarzając tak zwane odmiany polimorficzne, które różnią się od wyjściowych niektórymi własnościami (np. katalitycznymi). Z tych względów nie tylko ważne jest określenie, z którą odmianą polimorficzną mamy do czynienia, ale również ustalenie warunków, w jakich przemiana następuje. Metody rentgenograficzne są w tym przypadku bardzo cenne.

Przy zastosowaniu kamer rentgenowskich temperaturowych możemy obserwować proces przemiany w trakcie jego zachodzenia zarówno w wysokich jak i niskich temperaturach.

6. 3. 1. Ustalenie warunków przemiany $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$ w $\alpha \text{Al}_2\text{O}_3$

Dla pewnych celów technicznych chodziło o ustalenie warunków przemiany $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$ w $\alpha \text{Al}_2\text{O}_3$. Prażony w różnych temperaturach i różnych czasach $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$ był następnie badany rentgenograficznie celem stwierdzenia zawar-



Rys. 10 — Rentgenogramy Al_2O_3
b) $\alpha \text{Al}_2\text{O}_3$
a) $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$

tości w nim $\alpha \text{Al}_2\text{O}_3$. Na podstawie identyfikacji rentgenograficznej ustalono przebieg przemiany i dobrano najodpowiedniejsze dla niej warunki.

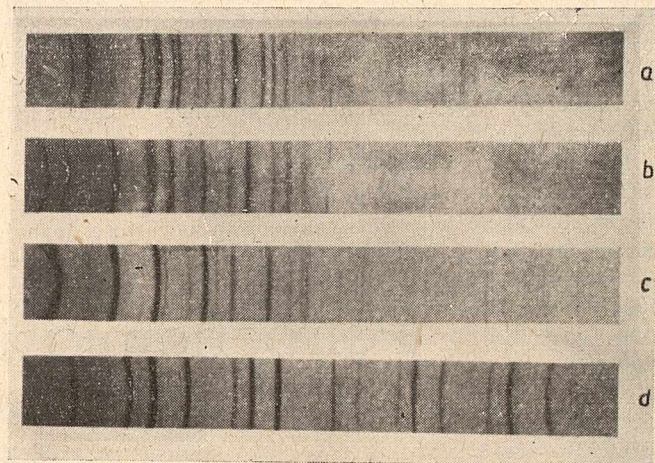
Na rys. 10 zamieszczono rentgenogram $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$ a Al_2O_3 . Różnice w rentgenogramach są wyraźne. Identyfikacja nie napotyka więc na trudności.

6. 3. 2. Identyfikacja niektórych tlenków żelaza używanych jako pigmenty⁷⁾

W zależności od warunków wytrącania wodorotlenku żelaza i następnie jego utlenianie, otrzymujemy różnobarwne substancje: żółte, brązowe, pomarańczowe, czarne używane jako pigmenty. Przez ogrzewanie substancje te mogą przejść w pigmenty innej barwy od purpurowo brązowych do czerwonych.

Mikroskopowe prześledzenie istoty tych przemian jest niemożliwe ze względu na małe wymiary ziarn.

Przy pomocy identyfikacji rentgenowskiej stwierdzono, że pigment żółty posiada rentgenogram odpowiadający minerałowi getytowi $\alpha \text{FeO (OH)}$, pigment brązowy odpowiada minerałowi lepidokrocytowi $\gamma \text{FeO (OH)}$, a pigment pomarańczowy — trzeciej fazie krystalicznej nazwanej $\beta \text{FeO (OH)}$ (rys. 11). Wszystkie te pigmenty są polimorficznymi odmianami związku określonego wzorem chemicznym FeO (OH) i różnią się między sobą jedynie budową strukturalną. Rentgenogram pigmentu czarnego odpowiada tlenkowi $\alpha \text{Fe}_3\text{O}_4$.



Rys. 11 — Rentgenogramy niektórych tlenków żelaza używanych jako pigmenty

a) $\alpha \text{FeO (OH)}$ żółty c) $\gamma \text{FeO (OH)}$ brązowy
b) $\beta \text{FeO (OH)}$ pomarańczowy d) Fe_3O_4 czarny

Przy ogrzewaniu do 500°C wymienione pigmenty ulegają przemianie w czerwony proszek, którego diagram odpowiada $\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Przy pomocy identyfikacji rentgenowskiej stwierdzono także, że odcienie barw występujących w obrębie poszczególnych pigmentów są wywołane różnicami w wielkościach ziarn a nie różnicami strukturalnymi. Ten ostatni fakt powinien szczególnie zainteresować producentów pigmentów mineralnych i organicznych.

6. 3. 3. Identyfikacja odmian polimorficznych dwutlenku tytanu w surowcu na masy kondensatorowe

Dwutlenek tytanu może występować w trzech odmianach polimorficznych jako: anataz, brukit i rutyl.

Dla produkcji mas kondensatorowych o bazie tytanowej ważne znaczenie ma identyfikacja odmiany polimorficznej dwutlenku tytanu występującej w używanym surowcu. Przeprowadzenie tej identyfikacji na drodze rentgenograficznej jest proste. Jeżeli dwutlenek tytanu, który ma być użyty na masy kondensatorowe zawiera anataz, za-

chodzi konieczność przeprowadzenia go w rutil. Ustalenie temperatury i czasu koniecznego do przeprowadzenia przemiany przeprowadza się na podstawie identyfikacji rentgenograficznej.

6. 4. Identyfikacja faz krystalicznych w surowcach ceramicznych

Właściwa ocena wartości surowców ceramicznych może być przeprowadzona drogą szeregu prób technologicznych oraz badań fizykochemicznych. Do tych ostatnich zaliczamy metody rentgenograficzne. Przy ich pomocy możemy ustalić skład krystaliczny surowców oraz zbadać przemiany jakim one ulegają w procesie wypalania. Szczególnie ceniona jest metoda identyfikacji w przypadku badania surowców ceramicznych o submikroskopowej wielkości ziarna jak gliny, bentonity i inne minerały ilaste⁸⁾, gdzie stosowanie mikroskopu optycznego nie daje rezultatów.

Znajomość przemian jakim ulega surowiec ceramiczny podczas procesu wypalania jest ważną wskazówką dla technologa ceramika. Pozwala ona bowiem na ustalenie optymalnych warunków wypalania i daje obraz zmian jakie zachodzą w produktach formowanych z tych surowców.

Do badania zachodzących przemian można posługiwać się metodą mikroskopową lub rentgenograficzną. W tej ostatniej dzięki kamerom przystosowanym do badań przy wysokich temperaturach, można obserwować przemiany w czasie ich trwania, co nie jest możliwe w badaniach mikroskopowych.

Bardzo praktyczne okazało się stosowanie rentgenowskiej metody identyfikacji do badań materiałów ogniotrwałych. Jakość ich zależy bowiem od zawartości jednej z trzech odmian polimorficznych krzemionki: kwarcu,

trydymitu lub krystobalitu, które z łatwością są identyfikowane metodą rentgenograficzną.

W zakres przeprowadzonych w Instytucie Metalurgii badań nad klasyfikacją krajowych surowców ceramicznych i możliwościami ich wykorzystania wchodziły także badania rentgenograficzne. Przeprowadzono badania polimorficznych przemian krajowych surowców krzemionkowych⁹⁾ oraz prace nad identyfikacją składu pewnych krajowych glin¹⁰⁾ i bentonitów¹¹⁾.

Wyniki prac przyczyniły się do wykazania, że niektóre krajowe surowce ceramiczne mogą zastąpić surowce importowane.

Przytoczone przykłady ilustrują w wąskim zakresie możliwości stosowania metody identyfikacji faz krystalicznych przy pomocy dyfrakcji promieni rentgenowskich. Śmiało można jednak powiedzieć, że metoda stała się niezbędnym narzędziem przy badaniu ciał stałych krystalicznych i znajduje zastosowanie praktyczne w wielu dziedzinach przemysłu.

L i t e r a t u r a

1. Z. Bojarski, E. Romer, Z. Zioliński, *Prace Instytutu Metalurgii*, 2, 145 (1952).
2. E. Brandenberger, *Roentgenographisch — Analytische Chemie*, Basel, 1945.
3. J. D. Hanawalt, H. W. Rinn, L. K. Frevel, *Ind. Engng. Chem. Anal. Edit.* 9, 457 (1938).
4. A. S. T. M. — *Alphabetical Index of X-Ray Diffraction Patterns*, Philadelphia, 1945.
5. Z. Bojarski, *Hutnik*, 6, 21 (1952).
6. J. Darbyshire, *J. of scient. Instr.* 5, 99 (1941).
7. C. W. Bunn, *J. of scient. Instr.* 5, 70 (1941).
8. G. W. Brindley, *X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*, London 1951.
9. Z. Bojarski, *Prace G. I. Met.* 2, 183 (1949).
10. Z. Zioliński, *Prace I. Met.* 4, 145 (1952).
11. Z. Zioliński, *Prace I. Met.* 5, 361 (1952).

Petrochemia i jej znaczenie dla gospodarczego rozwoju Polski^{*)}

W. Kisielow

Politechnika Śląska — Gliwice

Omówiono rozwój przemysłu petrochemicznego w ostatnim dwudziestopięcioleciu i scharakteryzowano jego zakres. Podano przegląd petrochemicznych metod otrzymywania i przeróbki węglowodorów nienasyconych, nasyconych i aromatycznych. Specjalnie uwzględniono produkcję związków powierzchniowo-czynnych, nawozów i środków ochrony roślin na podstawie produktów petrochemicznych. Podkreślono znaczenie rozwoju petrochemii dla polskiego przemysłu chemicznego.

Рассмотрено развитие петрохимической промышленности в течение последних 25 лет и дана характеристика охватываемой ею области. Дан обзор петрохимических методов получения и переработки предельных, непредельных и ароматических углеводородов. Специально учтено производство поверхностно-активных соединений, удобрительных средств и фитофармацевтических средств на основе петрохимических продуктов. Подчеркнуто значение развития петрохимии для польской химической промышленности.

The range of petrochemical industry has been characterized and the world development of this industry in the last twenty five years has been outlined. A survey of petrochemical methods of obtaining and transforming saturated, non-saturated and aromatic hydrocarbons has been given. Special attention has been paid to the production of surface active agents, fertilizers and pesticides on the basis of petrochemicals. The possible impact of the home petrochemical production on the Polish chemical industry has been stressed.

Wstęp.

Udział surowców podstawowych w produkcji organicznego przemysłu chemicznego ulega w skali światowej gruntownym zmianom. Zmiany te spowodowane są przez ogromne postępy nowej gałęzi chemii i technologii organicznej, zwanej petrochemią^{*)} a zajmującej się na wielką

^{*)} Terminy „petrochemicals” (wprowadzony przez autorów anglosaskich) i „petrochemia” (coraz częściej używany w Polsce) ściśle rzecz biorąc nie są trafnie dobrane dla wyrażenia przypisywanej im potocznie treści. Jeżeli „petroleum” odpowiada polskiemu „olejowi skalnemu”, to „petrochemia” powinna oznaczać „chemię skał”. Autor pozostaje jednak przy tym terminie ze względu na brak ogólnie przyjętego i równie wygodnego terminu zastępczego.

skalę przeróbką ropy naftowej i gazu ziemnego na podstawowe chemikalia i produkty organiczne.

Dotychczasowy podział technologii organicznej na wyraźnie od siebie odgraniczone dziedziny oparte na węglu, drewnie, surowcach rolniczych oraz ropie i gazie ziemnym jest coraz trudniejszy do utrzymania.

Petrochemia, jako w pierwszym rzędzie dziedzina chemii alifatycznej, produkuje alkohole z etanolem na czele, aldehydy, ketony i kwasy organiczne oraz środki myjące, przyczyniając się w ten sposób w coraz większym stopniu do wyeliminowania z wielkiej produkcji organicznej płodów rolniczych i tłuszczów jako surowców.

Również w produkcji węglowodorów aromatycznych — drugiego z rzędu najważniejszego rodzaju produkcji wielotonażowej przemysłu organicznego — petrochemia zaczyna odgrywać coraz większą rolę wkraczając w dziedzinę produktów opartych dotychczas wyłącznie na smole węglowej. Nafta i gazy ziemne zaczynają ostatnio konkurować z węglem również w dziedzinie produkcji acetyleny (z metanu) i zasad pirydynowych, które są syntetyzowane na skalę techniczną z petrochemicznego aldehydu octowego i amoniaku. Amoniak i niektóre jego pochodne oraz nawozy azotowe są również zaliczane do petrochemikaliów, o ile wódór użyty do produkcji amoniaku pochodzi z gazu ziemnego.

Wszystkie ważniejsze monomery dla syntetycznych tworzyw, jak butadien, izobutylen, izopren, metakrylan metylu, styren, chlorek i octan winylu oraz najważniejszy z nich cyjanek akrylu, są otrzymywane w przeważającej ilości z węglowodorów naftowych. Również sadza, która jako wypełniacz stanowi 40% masy większości wyrobów kauczukowych, prawie wyłącznie produkowana jest z metanu.

Petrochemia wkracza również w dziedziny przemysłu nieorganicznego dostarczając prócz amoniaku gazy szlachetne z gazów ziemnych oraz siarkę i dwusiarczki węgla z siarkowodoru zawartego w gazach ziemnych i rafinerijnych (co przyczynia się do częściowego pokrycia odczuwanego w skali światowej deficytu siarki). Ostatnie zdobycze syntezy petrochemicznej spowodowały zmniejszenie zapotrzebowania siarki i chloru przez ograniczenie ich zużycia lub zupełne wyeliminowanie z produkcji niektórych chemikaliów (np. nowa metoda syntezy fenolu i acetonu przez utlenienie propylobenzenu).

Zalety ropy naftowej

Najszerzą dziedziną produkcji petrochemicznej stanowią chemikalia alifatyczne. Produktami wyjściowymi dla większości chemikaliów alifatycznych są alkohole: metylowy i etylowy. Do produktów tych można dojść ze wszystkich czterech podstawowych surowców organicznych: węgla, drewna, produktów rolniczych oraz ropy i gazu ziemnego bądź pośrednio przez trzy półprodukty kluczowe (acetylen, etylen i gaz wodny), bądź też bezpośrednio przez procesy fermentacji lub przez destylację.

Znaczenie ropy i gazu ziemnego w zespole surowców organicznych wynika głównie z wysokiej zawartości wodoru, dzięki której ropa jest dotychczas bezkonkurencyjnym źródłem wysokokalorycznych paliw płynnych. Z tego również powodu produkcja obu podstawowych bogatych w wódór alkoholi alifatycznych najkorzystniej może być przeprowadzona z surowców naftowych.

Zalety ropy w stosunku do węgla wynikają nie tylko z wyższej zawartości wodoru lecz także z mniejszej ilości substancji nieorganicznych. Surowce roślinne natomiast przewyższa ropa naftowa lepszą wydajnością pożądaných związków i mniejszą ilością balastu, co wpływa decydu-

jąco na koszty transportu. Pomimo tych oczywistych zalet ropa naftowa dopiero niedawno zaczęła odgrywać rolę jako surowiec chemiczny ze względu na swój bardzo skomplikowany i nie znany bliżej skład chemiczny. Okoliczność ta uniemożliwiała kontrolę przebiegu jakiegokolwiek procesu chemicznego poza spalaniem.

Zapoczątkowanie i dzisiejszy rozwój przeróbki chemicznej węglowodorów naftowych wynikły z potrzeby zużytkowania dużych ilości odpadkowych produktów krakowania frakcji naftowych (gazowych węglowodorów nienasyconych o dużej reaktywności chemicznej), a umożliwiły je w dużej mierze podstawowe badania składu chemicznego ropy naftowej przeprowadzone przez chemików radzieckich i amerykańskich.

Znajomość składu chemicznego lekkich frakcji rop naftowych jest obecnie daleko posunięta. Przykładem tego mogą być ostatnio ogłoszone dane (1), dotyczące ilościowej zawartości 76 indywidualnych węglowodorów względnie wąskich frakcji jednorodnych w lekkich frakcjach ropy Mid Continent oraz w produktach jej krakowania termicznego i katalicznego. Inne dane (2) dotyczą ilościowej zawartości 12 indywidualnych węglowodorów naftowych o 5 — 7 atomach węgla we frakcjach (36°—160°) 19 gatunków rop. Ponadto podany jest skład grupowy tych frakcji a także zawartość naftenów o 7 atomach węgla w 59 lekkich frakcjach naftowych różnego pochodzenia. Nowoczesne katalityczne procesy przemysłu naftowego pozwalają na przeprowadzenie prawie wszystkich wzajemnych przemian czterech głównych węglowodorów naftowych tj. olefinów, aromatów, naftenów i parafinów o łańcuchach prostych i rozgałęzionych.

Petrochemia w liczbach

Rzeczywisty rozwój petrochemii w ostatnim dwudziestopięcioleciu nie ma precedensu w historii przemysłu chemicznego. Dynamika rozwoju tej nowej technologii chemicznej może być porównana tylko z tempem rozwoju naftowego przemysłu rafineryjnego w pierwszej ćwierci bieżącego stulecia.

W 1925 roku z ropy otrzymano 75 ton produktów chemicznych. Zmiany, jakie od tego czasu zaszły w udziale poszczególnych surowców podstawowych w produkcji alifatycznych związków ilustruje tablica 1. (3,4).

Tablica 1. Udział surowców podstawowych w produkcji związków organicznych alifatycznych.

rok	1925	1945	1949
u d z i a ł p r o c e n t o w y			
fermentacja środków żywności	W produkcji chemicznej alifatycznej 85	28	W 10 milj. ton chemicznej alifatycznej 25
Drewno	13	1	5
Węgiel	2	21	20
Ropa naft. i gaz ziemny poniżej	0,1	50	50

Szczególnie szybki rozwój petrochemii przypada na okres drugiej wojny światowej i tłumaczy się koniecznością rozwinięcia produkcji syntetycznego kauczuku, trotylu oraz syntetycznych środków myjących dla zapobieżenia brakom wojennym. W każdym z trzech minionych pięcioleci tonaż produkcji petrochemikaliów wzrastał dwukrotnie (5). Produkcja chemikaliów z ropy naftowej i gazu ziemnego obejmuje dziś ponad 500 produktów organicznych i osiągnęła w r. 1950 7 milionów ton (6). Jest to ilość dwukrotnie większa od wyprodukowanej w r. 1947 i stanowi 50% produkcji przemysłu organicznego, a 25% produkcji całego przemysłu chemicznego. Ilość ta ma wzrosnąć do 50% produkcji chemicznej w ciągu przyszłego

dziesięciolecia (7), co odpowiadać będzie w r. 1962 3 bilionom kg chemikaliów naftowych (5).

Charakterystyczny dla stosunków kapitalistycznych jest fakt, że obok przytoczonych liczb planowanych równocześnie ze strony zachodnich kół fachowych wyrażane jest zdanie (8) o obecnym stanie rynku nie upoważniającym do dalszego rozwoju tego przemysłu, gdyż zapotrzebowanie na jego wytwory nie nadaża za ich produkcją.

Jakkolwiek przeróbka węglowodorów ropy naftowej na produkty chemiczne jest niewątpliwie racjonalniejszym sposobem zużytkowania od spalania ich w silnikach, to jednak przeróbka całości światowego wydobycia ropy naftowej, które w 1952 roku wyniosło około 680 milionów ton, na preparaty chemiczne byłaby gospodarczym non-sensem.

Otrzymano by bowiem w ten sposób produkcję dzienną ok. 0,7 kg chemikaliów na głowę ludności kuli ziemskiej (przyjmując ogółem 2,5 miliarda ludzi), co nie mogłoby być zużytkowane. Z tego powodu ogromna większość wszystkich produktów otrzymywanych z ropy naftowej będzie nadal zużytkowana jako paliwa płynne i smary, a obecny udział przemysłu petrochemicznego w przeróbce ropy naftowej i gazu ziemnego wynosi poniżej 1% w skali światowej i według zdania fachowców (8) przez długi czas w przyszłości nie przekroczy 2%.

Gospodarcze zalety chemicznej przeróbki ropy naftowej można naświetlić za pomocą następującego obliczenia. Dla wyprodukowania wspomnianej ilości 7 milionów ton chemikaliów przerobiono w 1950 r. 4 miliony ton węglowodorów.

Wartość benzyny, najdroższego produktu naftowego (ok. 2,5 raza droższa od ropy), otrzymanej z maksymalną wydajnością 70% z 4 milionów ton węglowodorów wynosi ok. 9 razy mniej od wartości otrzymanych chemikaliów.

Z innych danych (5) wynika, że wartość produktów naftowych otrzymanych z ropy naftowej wzrasta zaledwie dwukrotnie w stosunku do ceny ropy, podczas gdy wartość otrzymanych chemikaliów waha się w granicach 1,7—8,3-krotnej wartości ropy.

Charakter nowego przemysłu

W szerokim znaczeniu za petrochemikalia uważane są przemysłowo ważne chemikalia pochodzące z gazu ziemnego i ropy naftowej jako surowców podstawowych. Na ogół petrochemikalia nie są produktami bezpośrednio konsumowanymi, lecz stanowią podstawowe półprodukty dla innych gałęzi przemysłu chemicznego. Większość produktów przemysłu petrochemicznego to surowce węglowe:

wodorowe: węglowodory gazowe i ciekłe, nasycone i nienasycone otrzymywane wyłącznie przez naftowy przemysł rafineryjny. Celem scharakteryzowania rodzaju produkcji petrochemicznej podano w tablicy 2 wykaz i podstawowe źródła otrzymywania chemikaliów, które uważane mają być za produkty pierwotne i półprodukty przemysłu petrochemicznego (9).

Ze względu na stosowanie metod syntezy organicznej i na rodzaj produkcji trudno jest oddzielić przemysł petrochemiczny od przemysłu organicznego. Przemysł ten jednak stosuje również nowoczesne metody katalitycznej przeróbki węglowodorów opracowane przez przemysł naftowy i jest z nim ściśle związany pod względem surowców.

Produkcja petrochemikaliów opłaca się tylko w dużej skali i dlatego procesy petrochemii wymagają na ogół dużych inwestycji i mocy wytwórczych współmiernych z produkcją przemysłu naftowego. Technologię procesów petrochemicznych rozwija się szczególnie w kierunku redukcji kosztów inwestycyjnych jak też kosztów ruchu. Ostatnio czynione są próby zebrania rozrzuconych w literaturze technologicznych opisów procesów petrochemicznych celem ich usystematyzowania i stworzenia opisu podstaw tej nowej technologii chemicznej. Procesy znane, względnie zbyt daleko odbiegające od produkcji przemysłu organicznego (jak np. synteza amoniaku, produkcja helu i sadzy,) są w zasadzie wyłączone z technologii petrochemii. Włączona jest natomiast np. produkcja węglowodorów aromatycznych i monomerów bez uwzględnienia ich dalszej przeróbki, gdyż przeróbka ta jest niezależna od pochodzenia półproduktów.

Za typowe procesy petrochemiczne uważane są następujące:

1. Produkcja gazu dla syntezy oraz wodoru z gazu ziemnego.
2. Produkcja aldehydów i ketonów za pomocą procesu „okso“.
3. Produkcja cyjanowodoru z gazu ziemnego i amoniaku.
4. Chlorowanie metanu i etylenu.
5. Produkcja acetyleny przez krakowanie węglowodorów.
6. Produkcja etylenu i propylenu przez krakowanie termiczne węglowodorów.
7. Procesy polimeryzacji i alkilowania (z wyjątkiem tworzyw syntet.)
8. Produkcja alkoholi z olefinów.
9. Produkcja tlenków i glikoli etylenu i propylenu.
10. Produkcja ketonów przez odwodornienie alkoholi.

Tablica 2
Produkty pierwotne i półprodukty przemysłu petrochemicznego

N a z w a	Główne źródło otrzymywania	N a z w a	Główne źródło otrzymywania
Kwas octowy	Gaz ziemny (przez bezpośr. utlenienie)	Cyjanowódór	Gaz ziemny
Acetylen	Gaz ziemny	Izobutylen	Gazy krakowe
Amoniak	Gaz ziemny	Izopren	Wysokotemp. krakowanie olejów
Alkohol amylowy	Krakowanie lekkich frakcji benzynowych	Izopropanol	
Benzen	Lekkie fr. benzyn.	Metanol	Propylen
n-butylen	Rafineryjne procesy krakowania		Gaz ziemny
Butadien	n-butyleny	Chlorek metylu	Gaz ziemny
Drugorzędowy alkohol butylowy	n-butyleny	Chlorek metylenu	Gaz ziemny
Krezole i kwasy krezylowe	Lekkie fr. naturalne i krakowe	Naftalen	Wyższe fr. benzynowe
Kumen (dla utlenienia na fenol)	Propylobenzen	Kwasy naftenowe	Wyższe fr. benzynowe pewnych rop,
Cykloheksan	Lekkie fr. benzyn.	Nitroparafiny	Gaz ziemny
Cyklopentadien	Wysokotemp. krakowanie olejów	Polietylen	Etylen
Chloroetan	Gaz ziemny	Polipropylen	Propylen
Etanol	Etylen	Propylen	Rafineryjne gazy krakowe
Oetan etylu	Etylen	Styren	Etylen—benzen
Chlorek etylu	Etylen	Toluen	Lekkie fr. benz.
Dwuchloroetylen	Etylen	Ksyleny	Lekkie fr. benz.
Dwubromoetylen	Etylen	Inne aromaty	Rafineryjne procesy krakowania
Tlenek etylenu	Etylen		
Glikol etylenu	Etylen		
Etylen	Etylen		
Gliceryna	Gaz ziemny i rafineryjne gazy krakowe	Chlorek winylu	Etylen
	Propylen		

1. Synteza gliceryny z propylenu.
2. Produkcja aldehydów i alkoholi przez utlenienie węglowodorów.
3. Produkcja butylenów i butadienu.
4. Produkcja aromatów przez katalityczne reformowanie węglowodorów.
5. Utlenienie ksylenów do bezwodnika ftalowego i kwasu tereftalowego.

Metody petrochemii

Ze względu na przerabiane surowce, metody petrochemii można podzielić na:

1. Produkcję i przeróbkę węglowodorów nienasyconych.
2. Przeróbkę węglowodorów nasyconych.
3. Produkcję węglowodorów aromatycznych.

Produkcja i przeróbka węglowodorów nienasyconych

Chemia gazowych olefinów jest jednym z pierwszych historycznie a obecnie najważniejszym działem petrochemii. Najważniejsze surowce petrochemiczne, jak etylen, propylen i butylen, otrzymywane są albo z gazów krakowych na rafineriach naftowych, albo na drodze specjalnych procesów pirolitycznych. Surowcem dla produkcji olefinów może być każda frakcja naftowa począwszy od etanu i propanu a skończywszy na stałej parafinie. Frakcje takie jak olej gazowy stanowią szczególnie wygodne i łatwe do transportu źródło wytwarzania tych olefinów poza rafineriami naftowymi. Etylen można otrzymać przez krakowanie oleju gazowego z wydajnością 25—32%, podczas gdy wydajności etylenu z etanu i propanu wynoszą odpowiednio 75 i 48%. Celem wzbogacenia, wydzielenia i oczyszczenia olefinów zawartych w gazach krakowych stosuje się następujące metody:

1. Absorpcja pod ciśnieniem atmosferycznym i zwiększonym w olejach mineralnych.
2. Frakcjonowana destylacja gazów skroplonych pod ciśnieniem.
3. Frakcjonowana absorpcja, która jest kombinacją metod 1 i 2.
4. Adsorpcja na węglu aktywnym sposobem ciągłym (tzw. hypersorpcja).

Pod względem przerabianych ilości oraz różnorodności pochodnych na pierwszym miejscu wymienić należy etylen. Największe znaczenie posiada przeróbka etylenu na alkohol etylowy i cyjanek akrylu. Petrochemiczny alkohol etylowy stanowi obecnie w niektórych krajach powyżej 50% ogólnej produkcji etanolu (6). Dalszymi ważnymi pochodnymi etylenu są chlorek etylu oraz tlenek i glikole etylenu. Ponadto duże ilości etylenu są używane do alkilowania benzenu celem produkcji styrenu oraz do produkcji polietylenów przez polimeryzację etylenu pod wysokim ciśnieniem.

Przeróbka chemiczna propylenu i butylenów jest częściowo ograniczona przez zużytkowanie tych gazów dla produkcji wysokooktanowej benzyny. Poza tym chemia tych olefinów jest mniej urozmaicona od chemii etylenu, jeśli chodzi o produkty o przemysłowym znaczeniu.

Przeróbka chemiczna propylenu jest jednak bardziej specyficzną dziedziną petrochemii, aniżeli chemia etylenu. Gazy naftowe stanowią bowiem jedyne praktycznie ważne źródła propylenu, podczas gdy etylen otrzymywany jest również z gazów koksowniczych. Głównymi produktami przeróbki propylenu i jego pierwszej pochodnej petrochemicznej — alkoholu izopropylowego są gliceryna i

aceton. Aceton petrochemiczny stanowi przeważającą część zagranicznej produkcji acetonu.

Glicerynę, której produkcję z chlorku allylu (otrzymwanego przez substytuujące chlorowanie propylenu w 400—500°) rozpoczęto w 1945 r., wyprodukowano w 1951 r. w ilości 68 tys. ton. (10). Ze względu na to, że szybkie rozpowszechnianie się syntetycznych środków myjących powoduje za granicą upadek głównego wytwórcy gliceryny — przemysłu mydlarskiego, produkcja gliceryny z propylenu wykazuje silną tendencję do rozwoju.

Aceton i półprodukt gliceryny — chlorek allylu są półproduktami do otrzymywania szeregu ważnych pochodnych. Jedną z nich — alkohol allylowy jest produkowany również na drodze izomeryzacji tlenku propylenu otrzymywanego z propylenu. Przez utlenienie propylenu otrzymuje się akroleinę, którą produkuje się również przez termiczny rozkład eteru dwuallylowego. Oba te przykłady otrzymywania cennych produktów chemicznych na różnych drogach są charakterystyczne dla szybkości rozwoju i nowoczesności metod petrochemii.

Najważniejszym zastosowaniem butylenów gazów krakowych jest produkcja drugorzędowego alkoholu butylowego i jego odwodornienie na metyloetyloketon — ważny rozpuszczalnik dla przemysłu naftowego i innych. Ponadto z węglowodorów naftowych produkuje się butadien i metylobutadien (izopren), które stanowią ważne monomery do produkcji różnych odmian kauczuku syntetycznego. Frakcje naftowe nie mogą być źródłem wyższych olefinów dla przeróbki na zdefiniowane chemiczne połączenia z powodu niejednorodności wyższych frakcji produktów krakowania.

Wyższe olefiny otrzymywane są ze środkowych frakcji produktów syntezy Fischera i Tropscha. Przez działanie kwasu siarkowego i następną hydrolizę odpowiednich siarczanów alkilowych można z tych frakcji produkować alkohole od drugorzędowego amyloвого do oktylowego. Znacznie ważniejszym sposobem produkcji wyższych alkoholi alifatycznych jest proces „okso” polegający na działaniu gazu wodnego na wyższe olefiny. Przy pomocy tego procesu otrzymywane są m.in. alkohole: izooktylowy, nonylowy i oktadecylowy. Prowadząc proces ten w zmienionych warunkach w obecności amin można otrzymać z wysoką wydajnością amidy, przez których zmydlenie dochodzi się do odpowiednich kwasów organicznych. Addycja siarkowodoru do olefinów prowadzi do syntezy merkaptanów.

Przeróbka węglowodorów nasyconych

Gazowe węglowodory parafinowe są przerabiane najczęściej przez utlenianie za pomocą powietrza, tlenu lub pary wodnej. Najstarszy proces utleniania gazu ziemnego przez częściowe spalanie jest stosowany przy produkcji sadzy. Tą drogą produkuje się również formaldehyd i alkohol metylowy. Nowoczesny sposób kontrolowanego utlenienia metanu prowadzi do otrzymania gazu wodnego. Proces ten jest podstawą amerykańskiej odmiany syntezy Fischera i Tropscha, znanej jako proces Hydrocol. Obok benzyny syntetycznej powstają tu duże ilości związków tlenowych, których rozdział jest jednak utrudniony.

Kontrolowane utlenienie butanów i propanu prowadzi do otrzymywania formaldehydu, kwasu octowego i alkoholi. Tego rodzaju zakład powstaje w Kanadzie (11) w oparciu o nowe złoża ropy naftowej i gazu ziemnego. Zakład ten ma stosować utlenienie propano-butanów i rozdział utlenionej mieszaniny na alkohole: metylowy, mieszane bu-

tylowe, izobutyłowy, n-propylowy oraz pentaerytryt, aldehydy: mrówkowy i paraformaldehyd, octowy i propionowy, glikole propylenu i dwupropylenu, tlenek propylenu, kwas octowy, metylol i specjalne rozpuszczalniki.

Przez utlenienie gazów ziemnych parą wodną otrzymywane są duże ilości gazu wodnego i wodoru do produkcji metanolu i amoniaku. W 1949 roku ze źródeł naturalnych produkowano poniżej 2% metanolu a 80% tlenku węgla potrzebnego dla produkcji metanolu otrzymywano z gazu ziemnego.

Piroliza gazu ziemnego jest drugim sposobem produkcji sadzy i wodoru. Reakcje pirolizy są również podstawą wytwarzania acetyleny, który jest jednym z ostatnio wprowadzonych produktów petrochemicznych, a którego produkcja jest silnie rozbudowywana za pomocą dwu różnych procesów technologicznych. Produkcja acetyleny z węgla wapnia nie może sprostać rosnącemu zapotrzebowaniu na acetylen i nie wytrzymuje konkurencji z metodami petrochemicznymi z powodu zbyt wysokich kosztów materiałów i energii. Głównym przeznaczeniem acetyleny jest przeróbka na cyjanek akrylu, najważniejszy obecnie monomer dla tworzyw sztucznych, który obok produkcji z etylenu produkowany będzie przez petrochemię na nowej drodze. Cyjanek akrylu i pochodne wysokociśnieniowych reakcji acetyleny (tzw. połączenia Reppego) mają być głównymi produktami petrochemii w najbliższej przyszłości.

Chlorowanie jest drugą ważną metodą przeróbki węglowodorów parafinowych. Chlorowanie metanu prowadzi do otrzymania wszystkich jego chloropochodnych. Chlorowanie pentanu jest procesem, który stosuje się od dawna dla otrzymywania na dużą skalę alkoholi amylo- wych i octanów amylo- wych.

Nitrowanie węglowodorów nasyconych jest nową metodą otrzymywania półproduktów dla dalszej przeróbki oraz wartościowych rozpuszczalników, których produkcja ostatnio rozszerza się pod wpływem zainteresowania nimi przemysłu naftowego. W dziedzinie petrochemicznej produkcji związków alifatycznych największą grupę stanowią rozpuszczalniki. Zestawienie, opis własności i zastosowania tej grupy petrochemikaliów (12) obejmuje 47 ważnych pod względem przemysłowym rozpuszczalników. Z wyjątkiem czterochloru węgla, acetonu i alkoholi: metylowego, etylowego, butylowego i amylo-owego wszystkie te rozpuszczalniki są wyłącznie produkowane z surowców naftowych, którymi są olefiny C_2-C_4 oraz węglowodory parafinowe C_1-C_5 .

Pośród nasyconych węglowodorów cyklicznych większe zastosowanie znalazł dotychczas cykloheksan, z którego otrzymuje się kwas adypinowy i heksametylenodwuaminę, wyjściowe półprodukty dla pełnej petrochemicznej syntezy nylonu. Nowa metoda syntezy nylonu oparta jest na petrochemicznym benzenie.

Produkcja węglowodorów aromatycznych

Otrzymywanie toluenu z bogatej w aromaty ropy z Borneo jest historycznie pierwszym procesem petrochemicznym, który opracowany został w Niemczech w okresie poprzedzającym pierwszą wojnę światową. W 1915 r. rozpoczęto również w Rosji budowę dwu podobnych zakładów w oparciu o ropę naftową z Majkopu oraz opracowano sposób produkcji węglowodorów aromatycznych przez pirolizę produktów naftowych. Począwszy od drugiej wojny światowej przemysł naftowy jest ważnym producentem aromatów, których ilość dostarczana przez przemysł koksochemiczny staje się niewystarczająca i jest uzależniona od zapotrzebowania hutnictwa na koks —

główny produkt koksochemii. Z końcem wojny 80% toluenu przerabianego na trotyl pochodziło z ropy naftowej. W 1950 r. produkcja toluenu z tego źródła wynosiła 150 tys. ton zaś ksilenów 205 tys. ton. Toluenu przerabianego jest również na syntetyczne kwasy krezyłowe, natomiast orto i para izomery ksilenów w utlenianie są odpowiednio na kwas tereftalowy i bezwodnik ftalowy.

Otrzymywanie z ropy benzenu jest najmłodszą dziedziną petrochemii. Obecny wzrost zapotrzebowania na benzen, który przed wojną używany był dla przeróbki chemicznej w stosunkowo małej ilości, tłumaczy się rozwojem produkcji szeregu nowych tworzyw i chemikaliów masowej konsumpcji w oparciu o benzen. Celem uzupełnienia nie wystarczającej produkcji benzenu koksochemicznego buduje się zakłady o dziennej produkcji 800 m³ benzenu z ropy. Produkcja benzenu z ropy naftowej wynosiła w 1951 r. 40 tys. ton a ma być powiększona wielokrotnie w 1955 r. (5).

Zawartość benzenu i homologów w ropach silnie aromatycznych sięga kilku a nawet kilkunastu procent. Jednak ilości możliwe do wydzielenia są mniejsze. Znacznie większe są ilości węglowodorów aromatycznych otrzymywane z ropy na drodze katalitycznych przemian z innych grup węglowodorów naftowych. Ze wspomnianych już danych (2) można obliczyć, że we frakcji lekkiej benzyny (36—160°) która zawarta jest średnio w ilości 20% (3,6—66,7%) w zbadanych gatunkach rop, ilość toluenu wynosi średnio 0,53% (0,00—1,78%), podczas gdy zawartość naftenów C_7 stanowi średnio 2,6% (0,79—4,18%) tej frakcji. Teoretycznie zatem przez przemiany naftenów C_7 zawartość toluenu może być przeciętnie około pięciokrotnie zwiększona. W pewnych gatunkach rop zawartość naftenów C_7 jest nawet 62-krotnie większa od zawartości toluenu. W praktyce wydajności wynoszą 75—90% wydajności teoretycznej, w przypadku stosowania katalizatora platynowego. Zawartość toluenu po zastosowaniu zwykłego krakowania katalitycznego wzrasta około dwukrotnie (1).

Aromaty powstają z występujących w naturalnym produkcie węglowodorów naftowych przez następujące reakcje katalityczne: (1) odwodornienie sześciocłonowych naftenów, (2) dehydroizomeryzację alkilocyklopentanów do aromatów, (3) cyklizację parafinów do naftenów i następnie odwodornienie do aromatów. Obok tych głównych reakcji zachodzą również reakcje krakowania i izomeryzacji węglowodorów parafinowych. Ponadto zachodzi odsiarczenie mieszaniny reagującej.

Ze względu na wymagania wysokiej czystości aromatów dla przeróbki chemicznej, obecnie zamiast starszej metody ich wydzielenia z mieszaniny poreakcyjnej za pomocą dokładnej destylacji frakcjonowanej (tzw. superfrakcjonowanie) stosuje się wydzielenie za pomocą następujących metod: (1) ekstrakcja dwuetylenoglikolem (proces Udex), (2) ekstrakcyjna destylacja z fenolem, (3) adsorpcja na żelu krzemowym (proces Arosorb) i (4) zmodyfikowana metoda Edeleanu ekstrakcji ciekłym SO_2 . Pierwszy przemysłowy proces aromatyzacji, zwany hydroformingiem, był na dużą skalę stosowany w okresie minionej wojny dla produkcji toluenu. Obecnie w użyciu jest szereg bardziej doskonałych procesów stosujących katalizator, którego głównym składnikiem jest platyna. Wszystkie metody aromatyzacji zostały opracowane zasadniczo dla poprawy liczby oktanowej benzyn. Dzięki temu odznaczają się one elastycznością i przez stosunkowo nieznaczne zmiany warunków pracy mogą być stosowane dla podwyższenia liczby oktanowej lub dla powiększenia wydajności aromatów.

Związki powierzchniowo czynne i myjące

Wśród syntetycznych środków myjących (detergentów) obejmujących ponad 700 różnych produktów, najważniejsze są 4 grupy związków: (1) sulfoniany alkarylowe, (2) niejonowe detergenty oparte na tlenku etylenu, (3) sulfoniany alkilowe i (4) sulfonowane alkohole. Wszystkie te rodzaje mogą być i są produkowane z pochodnych naftowych. Najważniejsze z nich sulfoniany alkarylowe stanowią ok. 70% ogólnej ilości detergentów produkowanych za granicą. W r. 1950 z całkowitej ilości związków powierzchniowo-czynnych, wynoszącej ok. 300 tysięcy ton, około 170 tysięcy ton stanowiły pochodne naftowe (12).

Obok doskonałych własności alkarylosulfonianów jako detergentów, jednym z ważnych powodów tak dużego rozwoju ich produkcji w okresie powojennym była potrzeba wykorzystania urządzeń do produkcji wysokooktanowej benzyny, które zostały rozbudowane w okresie wojny i stały się przeważnie bezużyteczne po spadku zapotrzebowania na benzynę lotniczą po zakończeniu wojny. Urządzenia te okazały się przydatne do wyrobu alkarylosulfonianów. Mamy tu już drugi (pierwszy notowaliśmy przy węglowodorach aromatycznych) przykład charakteryzujący elastyczność przemysłu naftowego i jego związek z petrochemią.

Rolnictwo

Produktami petrochemii stosowanymi przez rolnictwo są nawozy i środki dla zwalczania szkodników i chwastów. Podstawą petrochemicznej produkcji nawozów jest amoniak otrzymywany od 1930 r. z wodoru pochodzącego z gazu ziemnego. Według nowszych badań nie potrzeba przeprowadzać amoniaku w siarczan amonu, lecz można go wstrzykiwać wprost pod powierzchnię gleby. W podobny sposób pod powierzchnię gleby wstrzykuje się nowy bardzo aktywny środek chroniący ziemniaki, buraki cukrowe i inne ziemniaki przed pasożytami. Środkiem tym jest 1,3 — dwuchloropropan, zwany D-D, który stanowi produkt uboczny przy produkcji chlorku allylu z propylenem. Szereg innych chloropochodnych naftowych oraz frakcji węglowodorowych używa się dla zwalczania szkodników i chwastów przez opryskiwanie w postaci emulsji. Ostatnio zamiast wody jako nośnika używa się powietrza.

Prócz nawozów chemicznych, petrochemia produkuje dla rolnictwa syntetyczny nawóz „fizyczny“, jakim jest jeden z nowych polimerów akrylowych tzw. krylium (13). Środek ten wpływa na zachowanie gruzelkowatej i porowatej struktury gleby i chroni ją przed erozją. Jeden kg krylium jest równoważny pod tym względem 200 kg mączki torfowej lub 500 kg kompostu.

Znaczenie zagadnień petrochemii w Polsce

Z powyższego zarysu charakterystyki petrochemii wynika, że jej zagadnienia (obok zadań syntezy surowców węglowodorowych) są najbardziej istotną treścią tego nowego kierunku rozwoju przemysłu chemicznego, który nazywany bywa często Wielką Syntezą, a który można by nazwać również Wielkim Przemysłem Organicznym. Petrochemię można określić jako łącznik między przemysłem paliw (naturalnych lub syntetycznych) a wielką liczbą różnych rodzajów drobniejszych gałęzi produkcji organicznego przemysłu chemicznego. Równocześnie petrochemia stosując najbardziej nowoczesne metody produkcji symbolizuje postęp techniczny przemysłu chemicznego.

Znaczenie petrochemii jest należycie doceniane za granicą. Dyrektywy XIX Zjazdu WKP(b) w sprawie piątego

planu pięcioletniego rozwoju ZSRR na lata 1951—1955 (14) dotyczą m. in. otrzymywania z gazu ziemnego przetworów chemicznych oraz rozwoju produkcji syntetycznego kauczuku na bazie gazów naftowych,

W prasie fachowej można znaleźć liczne wzmianki o budowie zakładów petrochemicznych w krajach podobnie jak Polska posiadających niezbyt duże zasoby nafty lub nawet wcale jej nie posiadających. Celowość rozwoju petrochemii w Polsce nie powinna więc również być kwestionowana z tego powodu, że nie posiadamy bogatych źródeł naftowych.

Wobec konieczności importu ropy dla pokrycia zapotrzebowania na paliwa płynne, przeróbka niewielkiej części ropy na pochodne chemiczne nie będzie mieć poważnego wpływu na powiększenie deficytu benzyny i olejów napędowych. Polska dysponuje poza tym zapasem kilkunastu miliardów m³ gazu ziemnego, który jest drugim surowcem petrochemii i składa się z najbogatszych w wodór węglowodorów.

Unowocześnienie metod przeróbki naftowego przemysłu rafineryjnego, w szczególności zaś wprowadzenie destruktivnych procesów przeróbki połączone z produkcją gazów krakowych i aromatyzacją ropy naftowej jest ściśle związane z głównymi zagadnieniami petrochemii. Dzięki temu stworzenie podstaw dla rozwoju petrochemii może być znacznie ułatwione. Ilość gazów krakowych może być, przynajmniej w okresie początkowym, zbyt mała dla ich przeróbki na paliwa wysokooktanowe za pomocą polimeryzacji lub alkilowania. Metody te nie obejmują przy tym przeróbki etylenu. Przeróbka olefinów gazów krakowych na etanol oraz na takie rozpuszczalniki jak aceton, metyloetyloketon i metyloizobutyloketon posiada specjalne znaczenie, w pierwszym rzędzie dla przemysłu naftowego. Od posiadania tych rozpuszczalników uzależniony jest w dużym stopniu rozwój nowoczesnych metod produkcji olejów smarowych wysokiej jakości.

Znaczenie produkcji syntetycznego alkoholu etylowego polega przede wszystkim na odciążeniu od jego produkcji bazy żywnościowej.

Wreszcie należy podkreślić z naciskiem, że metody petrochemii mogą odegrać poważną rolę w uszlachetnianiu chemicznym podstawowego bogactwa kraju — węgla kamiennego. Jako procesy przeróbki chemicznej (głównie gazów węglowodorowych i węglowodorów parafinowych) metody te mogą być w przyszłości oparte nie tylko na produktach syntezy z tlenku węgla i wodoru, lecz także na gazach powstających podczas uwodorniania węgla.

Jednakże ropa naftowa przewyższa produkty syntezy pod tym względem, że zawiera węglowodory cykliczne, co stwarza większe możliwości jej przeróbki, zwłaszcza na pożądane węglowodory aromatyczne, chociaż należyte opanowanie cyklizacji węglowodorów parafinowych może pod tym względem wyrównać szanse obu tych podstawowych surowców.

Pod względem gospodarczym produkcja chemikaliów organicznych z bogatych w wodór surowców naturalnych będzie jednak szybsza i niewątpliwie korzystniejsza od przeróbki produktów syntezy paliw, gdzie 60% kosztów przypada na produkcję wodoru.

Z wyżej podanej analizy należy wyciągnąć wniosek, że zużytkowanie ropy naftowej i gazu ziemnego jako surowców chemicznych powinno być uwzględnione przy podejmowaniu decyzji co do kierunków rozwoju badań naukowych w przemyśle chemicznym w Polsce.

Literatura:

1. W. C. Cady, R. F. Marschner, W. P. Cropper, Ind Eng. Chem. 44, 1859 (1952)

2. Oil Gas Journ. **51**, 174 (1952)
3. H. Schmitz, Labor. Praxis **4**, 68 (1952)
4. Chem. Prod. **15**, 95 (1952)
5. J. F. Bohmfalk, Chem. Engng. News, **30**, 1842 (1952)
6. W. Grimme, Brennst. Chem. **33**, 37 (1952)
7. Brennst. Chem. **33**, Wirtschaftsteil 14 (1952)
8. Chem. Engng. **59**, 184 (1952)
9. Oil Gas Journ. **51**, 102 (1952)
10. M. L. Roberts, Chem. Engng. News **30**, 1085 (1952)
11. Chem. Engng. News **30**, 2692 (1952)
12. Third World Petroleum Congr. The Hague 1951, Proceedings, Sec. V
13. Chem. Ing. Techn. **24**, 170 (1952)
14. Prawda z dn. 20.VIII.1952.

Określenie warunków redukcji barwników kadziowych

I. Jakobson

Opisano wysiłki różnych autorów w kierunku wprowadzenia metod analizy polarograficznej do technologii farbiarstwa. Uwidoczniono na podstawie przytoczonego materiału możliwość określenia przy pomocy tej metody własności barwników kadziowych i właściwej regulacji redukcyjności kąpeli farbiarskich. Omówiono sposoby kontroli elektrochemicznej procesu redukcji i farbowania w praktyce przemysłowej.

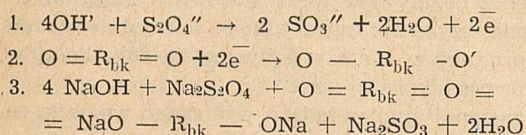
Описаны усилия разных авторов, касающиеся применения методов полярографического анализа в области красильной технологии. На основании приведенного материала показана возможность определения по этому методу свойств кубовых красителей и надлежащей регулировки восстановительных свойств кубовой ванны. Рассмотрены способы электрохимического контроля восстановительного и красильного процессов в промышленной практике.

The efforts of some authors to introduce methods of polarographic analysis into dyes technology have been described. The possibility of determining the properties of vat dyes and the proper regulation of reductivity of dyes baths by these methods have been evidenced on the basis of the literature. The electrochemical control of reduction and dyeing process in industrial praxis have been discussed.

Zdolność barwienia włókien barwnikami kadziowymi zawdzięcza się własnościom ich postaci zredukowanych (rozpuszczalnych w wodzie), które zostają absorbowane podobnie jak barwniki bezpośrednie. Trudności jakie występują w praktyce przy barwieniu barwnikami kadziowymi wynikają z procesu redukcji, który winien być możliwie całkowity. Z drugiej zaś strony wiemy, że istnieją barwniki, które ulegają zbyt daleko posuniętej redukcji. Otrzymuje się w tym przypadku takie postacie barwników, które pod wpływem środków utleniających nie są zdolne zamienić się w produkty wyjściowe i w efekcie otrzymuje się w ten sposób słabsze i tępe wybarwienia.

Stąd staje się zrozumiałe, że dla uzyskania właściwych warunków farbowania należy unikać zarówno stanów niepełnej redukcji, jak również stanów zbyt daleko posuniętej redukcji, przy czym strona technologiczna procesu winna uwzględniać warunki kadziowania oraz warunki barwienia. W niektórych przypadkach (np. w druku) rozdzielanie tych dwóch stadiów jest niemożliwe. Występuje więc konieczność określenia stopnia redukcji barwnika kadziowego i równowagi jaka się ustala w wyniku zachodzącej reakcji.

Następujące równania przedstawiają proces redukcji barwników kadziowych:

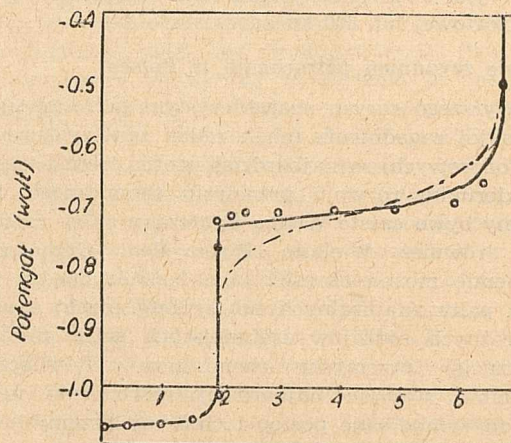


W równaniach tych R_{bk} oznacza resztę barwnika kadziowego. Równania 1 i 2 charakteryzują zachodzące przemiany jonowe, zaś równanie 3 stanowi stechiometryczne podsumowanie reakcji 1 i 2.

W wyniku reakcji pierwszej powstają w alkalicznym środowisku hydrosulfitu elektrony, które jak to widać

z reakcji drugiej działają na barwnik i w ostatecznym rezultacie otrzymuje się sól sodową leuko-pochodnej. Ocena zachodzących tu zjawisk była dokonywana do tej pory w praktyce przy pomocy papierka wskaźnikowego wybarwionego żółcieniem indantrenową G, która w kąpeli farbiarskiej daje kadź koloru niebieskiego. Ocena redukcyjności kąpeli farbiarskiej na podstawie papierka indantrenowego wybarwionego tym barwnikiem jest w wielu przypadkach błędna, gdyż żółcień indantrenowa G należy do barwników kadziowych — najłatwiej ulegających redukcji, podczas gdy barwnik znajdujący się aktualnie w kąpeli i na włóknie może być w stanie nieredukowanym wzgl. częściowo zredukowanym.

Jest więc rzeczą zrozumiałą, że ocena elektrochemiczna zjawiska redukcji będzie bardziej właściwa. Rozpatrując układ redukcyjno-utleniający barwnika kadziowego z punktu widzenia fizykochemicznego i tworzenia się potencjału redukcyjno - utleniającego możemy wg Kabłukowa¹⁾ w sposób następujący wyrazić termo-



ml 0.02 M żelazianunku potasu

Rys. 1

dynamiczne zależności występujące w procesie redukcji, w którym zachodzi całkowita dysocjacja:

$$E = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[O - R_{bk} - O']}{[O = R_{bk} = O]}$$

gdzie R oznacza stałą gazową, T — temperaturę w skali bezwzględnej, F — stałą Faradaya. Współczynnik 2 w mianowniku jest wprowadzony ze względu na to, że, jak to było widoczne z podanych równań, na pełną redukcję 1 cząsteczki barwnika przypadają dwa elektrony.

E_0 jest to standartowy potencjał — redox, którego wartość liczbową równa jest potencjałowi powstałemu na elektrodzie w roztworze barwnika posiadającym równe ilości postaci niezredukowanej oraz zredukowanej przy istnieniu jednostkowego stężenia jonu wodorowego.

Obliczając potencjał redukcyjny układów zredukowanych barwników kadziowych Marshall i Peters²⁾ w czasie miareczkowania polarograficznego roztworem żelazicyjanku potasu otrzymywali krzywe typu pokazanego na rys. 1.

Tabela 1

Potencjał redukcyjny barwników kadziowych w bezwodnej pirydynie i ich przydatność do druku

Barwnik	Potencjał redox E_0 — volt	Przydatność do druku
Żółcień Caledon 3G	— 0,49	0
Fiolet brylantowy Caledon R	— 0,48	0
Czerwień „ 5G	— 0,40	1
Róż „ RL	— 0,37	5
Czerwień „ X5B	— 0,36	2
Oranż złocisty „ G	— 0,27	2
Żółcień „ 4G	— 0,25	3
Zieleń brylantowa „ XN	— 0,25	6
Czerwień „ BN	— 0,25	13
Żółcień „ GN	— 0,23	15
Szkarłat Durindone Y	— 0,28	10
„ „ 3B	— 0,22	10
Brunat „ G	— 0,22	12
Oranż „ R	— 0,21	8
Błękit marynarski Caledon 2R	— 0,21	15
Róż Durindone FF	— 0,19	6
Czerwień „ B	— 0,16	14
„ „ 3B	— 0,11	12
Błękit „ 4BC	— 0,07	10

W celu uniknięcia trudności występujących w związku z wypadaniem barwnika doświadczenia powyższe były wykonywane w środowisku pirydyny. Na podstawie znacznej ilości środka utleniającego użytego do miareczkowania oraz określonego potencjału zbadano potencjały redukcyjno-utleniające szeregu barwników kadziowych (tabela 1) Na tej podstawie potwierdzona została praktycznie znana przydatność różnych barwników do druku, tzn. ich łatwość redukcji i wiązanie się z włóknem w

ciągu krótkiego czasu (w czasie parowania). Przydatność barwników do druku na podstawie praktyki przedstawiono w skali 1 — 15.

Na ważność oznaczenia stanu redukcyjnego kąpieli farbiarskich zawierających barwniki kadziowe zwrócił uwagę jeszcze Schäffer (Höchst)³⁾, który wykazał błędność oznaczeń dokonywanych przy pomocy papierków wskaźnikowych zawierających żółcień indantrenową G. Dla scharakteryzowania układów redox Schäffer wymienia inny wymiar, a mianowicie wartość r_H , odpowiadającą ujemnemu logarytmowi prężności wodoru (w atmosferach). Jeśli oznaczenia będą wykonywane w układzie elektrody platynowej (biegun ujemny) oraz nasyczonej kalomelowej z KCl (biegun dodatni) w temp. 30°, wówczas r_H wyrazi się jak następuje:

$$r_H = \frac{E}{0,031} \quad (E — \text{potencjał redukcyjny})$$

Royer⁴⁾ dobrał 10 barwników kadziowych, których redukcyjność sprawdzana była metodą potencjometryczną i przez wprowadzenie 2% barwnika kadziowego w stanie zredukowanym do miazgi celulozy siarczynowej uzyskał 10 typów papierków wskaźnikowych.

Tablica 2 zawiera wartości r_H w ten sposób dobranych wskaźników. Przez LP (leuko-potencjał) przedstawiono dla niektórych barwników charakterystyczne potencjały redukcyjne układu (w miliwoltach), poniżej których następuje utlenianie się i wypadanie barwnika z kąpieli. Przy pomocy tych papierków wskaźnikowych można z praktyczną dokładnością określić aktualny stan redukcyjny kąpieli farbiarskiej.

Choquette i Habel⁵⁾ badali zależność między potencjałem redukcyjno-utleniającym a efektem kolorystycznym dla błękitu indantrenowego BCS podczas farbowania w wysokiej temperaturze (82°—87°C). Stwierdzono przy tym osłabienie i zmętnienie efektu barwnego wskutek rozkładu barwnika. Przez wprowadzenie do kąpieli farbiarskiej glikozy uzyskiwało się prawidłowy odcień. Potencjał „redoksy“ przedstawiał się dla wymienionych wyżej układów jak następuje:

Układy	Skład kąpieli farbiarskiej (g/l)	SEM [miliwolt]	Efekt kolorystyczny
I	0,62 I'—błękitu BCS 12,5 ług sodowy 6,25 hydrosulfit	1190	osłabienie barwy i zmętnienie
II	0,62 I'—błękitu BCS 12,5 —ług sodowy 6,25 —hydrosulfit 18,75 —glikoza	950	prawidłowy

Tabela 2

Barwnik	Barwa postaci utlenionej	Barwa postaci zredukowanej	LP (miliwolt)	r_H całkowita redukcja	r_H pierwsza zmiana barwy
Żółcień złocista Calcosol GK pasta podw.	złocista żółta	czerwono-brązowa	—	3,8	7,0
Żółcień Calcosol GK pasta podw.	żółta	niebieska	770	4,0	7,5
Żółcień indantrenowa GF	żółta	brunatno-czarna	—	2,4	4,5
Oranż złocisty Calcosol G 100%	oranż złocisty	brunatno-kasztanowa	945	0,8	3,6
Khaki Calcosol G pasta podw.	khaki	czerwono-brunatna	980	0,8	2,6
Brunat Calcosol R 100% w proszku	brunat	czerwono-brunatna	1000	1,8	4,8
Błękit Calcosol RS pasta podw.	błękit	zielonkawo-niebieska	—	1,5	—
Błękit ciemny Calcoloid BOD pasta podw.	ciemna błękitna	ciemna fiolet-czerwona	—	1,6	—
Zieleń brylant Calcosol N supra, pasta podw.	zieleń	głęboko-niebieska	960	1,9	4,3
Czerń Calcoloid BBD pasta podw.	—	fioletowa	940	—	—

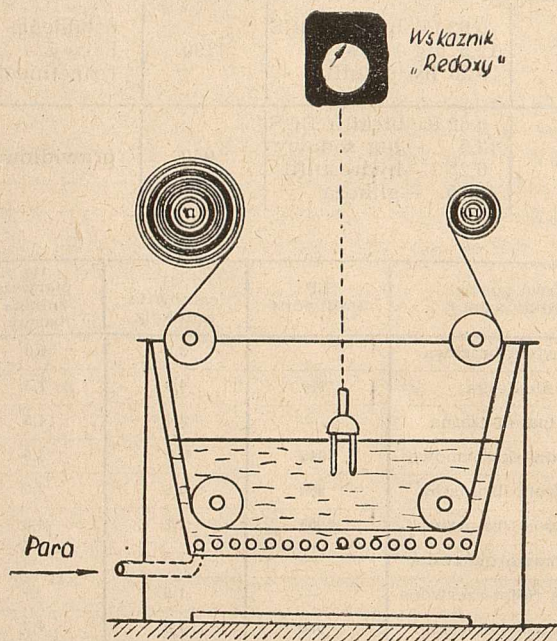
Korzystny wpływ glikozy sprowadza się, jak widać, do obniżenia potencjału redukcyjnego. Wykorzystując podobny materiał doświadczalny Choquette i Habel stwierdzili pozytywny wpływ glikozy na druk barwnikami kadziowymi pochodnymi indygooidów przy zastosowaniu normalnie używanej metody potażowo-rongalitowej, natomiast dla barwników pochodnych antrachinonu należało stosować wyższą SEM. Wyniki powyższe są zgodne z wynikami otrzymanymi przez Marshalla i Petersa podanymi wyżej. Zwiększając SEM układu uzyskuje się przez zastosowanie farb drukarskich bardziej alkalicznych (zwiększenia stężenia jonów hydroksylowych).

Regulacja elektrochemiczna własności redukcyjnych kąpieli farbiarskich

Prace w kierunku ustalenia warunków barwienia przy użyciu barwników kadziowych przez zastosowanie metody polarograficznej zostały wykonane w skali fabrycznej przez Marnona⁶⁾. Marnon użył w tym celu komórkę elektrolityczną zawierającą gładką elektrodę platynową, a jako następną elektrodę kalomelową, która wykazała większą stabilność w porównaniu z wodorową. Przy łączeniu wspomnianych wyżej części składowych w element pomiarowy należało unikać błędów, wynikających z możliwości pobierania elektronów przez samą aparaturę, przez co uzyskiwałoby się zbyt niski odczyt wskutek polaryzacji elektrody kalomelowej.

Elektrochemiczna regulacja redukcyjności kąpieli farbiarskich została zastosowana przy barwieniu ciągłym barwnikami kadziowymi. Wiązanie się barwnika z włóknem w urządzeniach do farbowania w sposób ciągły (jak np. w kadziach Williamsa z komorą parową „Pad-Steam“ w „gorącym oleju“) odbywa się w wysokiej temperaturze (ponad 90°C) i w tych warunkach istnieje możliwość zbyt daleko posuniętej redukcji barwnika (np. typu I' — błękitu BC).

Wg Houbena, który badał fotospektrogramy przy redukcji alkalicznej I' — błękitu BC, barwnik ten redukuje się w 4 stopniach. Jest więc istotne określenie potencjału redukcyjnego dla każdego z etapów redukcji.



Rys. 2

Na podstawie prac tegoż autora można sądzić, że przy kadziowaniu w 87°C pierwszy stopień redukcji zachodzi przy potencjale 860 (±20) mv, a najwyższy stopień w tymże układzie ług/hydrosulfit przypada dla 1200 mv. Przez wprowadzenie białej dekstryny do kąpieli farbiarskiej potencjał redukcyjny spadał do 950 mv i uzyskiwano warunki, w których przez buforowe działanie dekstryny ochraniało się barwnik przed zbyt daleko posuniętą redukcją.

Po próbach laboratoryjnych sprawdzono stabilność układu ług sodowy — hydrosulfit — biała dekstryna w warunkach fabrycznych stwierdzając przy tym, że kąpiel farbiarska zawierająca 25 g/l I'—Błękitu BC nie ulegała rozkładowi w temp. 93°C w ciągu 4 godzin.

Następnie wykonywane były próby użycia azotynu sodu jako środka ochronnego zamiast dekstryny. Wg Marnona użycie azotynu jest bardziej korzystne, natomiast na podstawie pierwszych sprawozdań stwierdzono wielkie zużycie hydrosulfitu w trakcie farbowania.

Blizsze badania wykazały, iż wywołane jest to przez tworzenie się amoniaku powstającego z III stopnia alkalicznej redukcji azotynu sodu. W końcu reakcji redukcji tworzy się amoniak, przy czym jak widać z niżej podanych równań następuje zmiana ładunku przy azocie z + 3 na — 3.

1. $2\text{NO}_2' + 2\text{H}_2 + 4e = \text{N}_2\text{O}_2'' + 2\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{N}_2\text{O}_2'' + 2\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{OH}'$
3. $\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2 + 2e = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

I	II	III	IV
NO_2' 180 mv	$\text{N}_2\text{O}_2''$ 730 mv	NH_2OH — 420 mv	NH_3
→	→	→	→
+ 3	+ 1	— 1	— 3

Przy przechodzeniu z postaci I do II wymagany jest potencjał redukcyjny 180 mv, z postaci II do III 730 mv, a od stanu III do IV reakcja ma przebieg gwałtowny wobec powstania ujemnego potencjału (—420 mv). Ten właśnie etap powoduje gwałtowne pobieranie hydrosulfitu z kąpieli. Przejście ze stanu II do III może wywierać działanie ochronne w stosunku do barwnika. Wymaga ono wprowadzenia wysokiego potencjału redukcyjnego (730 mv), ale w warunkach tych zapobiega się nadmiernemu pobieraniu chemikaliów z kąpieli.

Przeciwdziałać szkodliwej reakcji 3, w której następowaloby zużywanie hydroksylaminy, można było przez zastosowanie kompozycji azotynu sodu z hydroksylaminą. W czasie farbowania wprowadzano w sposób ciągły azotyn sodu.

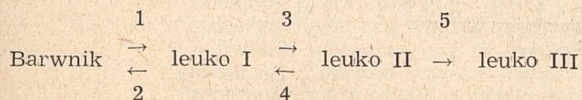
W praktyce przy zaobserwowaniu spadku potencjału dodawano do kąpieli hydrosulfit zbliżając stan redukcyjny kąpieli do stanu początkowego. Jeśli to nie pomagało i bezpośrednio po dodaniu hydrosulfitu potencjał nie wzrastał, wówczas należało wprowadzić brakujący ług sodowy. Przy takim utrzymywaniu kąpieli jest istotne, aby ilości wprowadzonego hydrosulfitu nie były większe od ługu sodowego (obliczonego na produkt stały).

Na podstawie prac Zimmermanna, Mecco, Fordemwalta i Cooke⁷⁾ następujące barwniki są chronione przy farbowaniu w wyższej temperaturze przez działanie azotynu sodu:

Czerń Calcosol BB	C. I. 1102
Błękit „ RS	C. I. 1106
„ „ GCD	C. I. 1112
„ „ Calcoloid BLD i BLFD	C. I. 1113

Brunat „ BR	Pr.	118
„ Calcosol RN	C.L.	1151
Brunat miedziowy Calcoloid		
Brunat brylant, Calcosol 2R	C.I.	1098
Oranż złocisty Calcoloid RRTD	C.I.	1098
„ „ „ 4RD	C.I.	1098
Czerwień-Fiolet kadziowy Calco RRK	C.I.	1161
Zółcień złocisty Calcosol GK	Pr.	291

Na podstawie szeregu badań, analiz oraz analogii do mechanizmu reakcji alkalicznej redukcji antrachinonu w obecności azotynu sodu, wymienieni wyżej autorzy sądzą, iż redukcja błękitów pochodnych indantrenu przebiega w następujących stadiach:



Leuko I błękitu kadziowego jest to normalna postać leuko, która daje na włóknie właściwy odcień. Reakcja 1 w alkalicznej kąpeli hydrosulfitu zachodzi bardzo szybko i jest reakcją odwracalną (reakcja 2). Powyżej 50°C leuko I redukuje się w pewnym stopniu do leuko II (reakcja 3). Leuko II w alkalicznej kąpeli hydrosulfitu redukuje się w większym stopniu od leuko III (reakcja 5) aniżeli leuko I redukuje do leuko II. Stąd roztwór zawierający zbyt daleko posuniętą redukcję błękitu kadziowego posiada mało postaci leuko II, a głównie zawiera mieszaninę leuko I i leuko III. Stopień czynności zachodzących tu reakcji wydaje się taki, że zmiana leuko I do leuko III przechodzi autokatalitycznie, a stopień tworzenia się leuko II z leuko III jest nikły przy znacznych stężeniach powstałego leuko III. Proces stabilizowania potencjału redukcyjnego polega prawdopodobnie na tym, że azotyn sodu znacznie szybciej utlenia postać leuko II do leuko I, aniżeli zachodzi reakcja redukcji leuko II do leuko III. W ciągu dalszego trwania tego procesu działanie azotynu sodu w żadnym razie nie sprowadzi się do utleniania leuko III do leuko II oraz leuko I do barwnika. Jeśli więc w kąpeli będzie obecna zawsze mała ilość azotynu sodu, wówczas leuko II nie będzie zdolne przechodzić w postać leuko III i w ten sposób układ będzie stabilizowany.

Dla barwników innych (jak np. dla oranżu złocistego kadziowego 4RD, który jest bromowaną pochodną oranżu złocistego kadziowego G) dalej posunięty proces redukcji sprowadza się, jak wykazały badania analityczne, do odbromowania barwnika. Wyraża się to kolorystycznie w tym, iż uzyskuje się bardziej żółte wybarwienia, przy czym intensywność (głębokość) koloru uzyskanego jest mniejsza. Innymi słowy uzyskuje się własności farbiarskie odpowiadające oranżowi złocistemu G.

Obok azotynu sodu stwierdzono, że podobne działanie ochronne wywierają chlorany, chloryny, hydroksylaminy, nitroparafiny, nitro i nitrozo pochodne aromatyczne oraz pewne substancje heterocykliczne.

Przykłady praktyczne regulacji elektrochemicznej procesu farbowania

Farbując I' — błękitem BC na urządzeniu Williamsa przy użyciu azotynu sodu jako środka buforowego udawało się dla partii a' 6—7000 m tkaniny utrzymywać potencjał redukcyjny w granicach 925—950 mv, co pozwoliło uzyskać doskonałe efekty farbiarskie.

Na innym zakładzie przy kontroli urządzenia Williamsa bez użycia środków buforowych (ochronnych) stwierdzono, że w czasie produkcji ok. 90000 m. w ciągu 24 godz. potencjał redukcyjny wynoszący początkowo 1100 mv (+ 5mv) spadł gwałtownie, przy czym właściwy dla farbowania potencjał utrzymywał się tylko w ciągu 16 godz. W danym przypadku stosowano kąpiel farbiarską zawierającą 10 g I' — błękitu BC w litrze. W pewnym przypadku sprawdzano elektrochemicznie barwienie w sposób ciągły 18.000 m a innym razem 32.000 m w kąpeli zawierającej 25 g/ltr I' błękitu BC.

Przeciętne użycie chemikaliów na 100 m wynosiło:

2 kg hydrosulfitu
3,75 kg ługu sodowego
0,15 kg azotynu sodu

W ciągu całego czasu farbowania potencjał utrzymywał się w granicach 925—945 mv. Uzyskano w ten sposób doskonałą równość wyfarbowania oraz właściwy odcień. W tym samym czasie kontrolowano równoległe stężenie hydrosulfitu na drodze chemicznej. Stężenie to w 90% utrzymywało się na stałym poziomie.

J. Rath⁸⁾ podaje przykład korzyści ekonomicznych uzyskiwanych po wprowadzeniu kontroli elektrochemicznej kąpeli farbiarskiej.

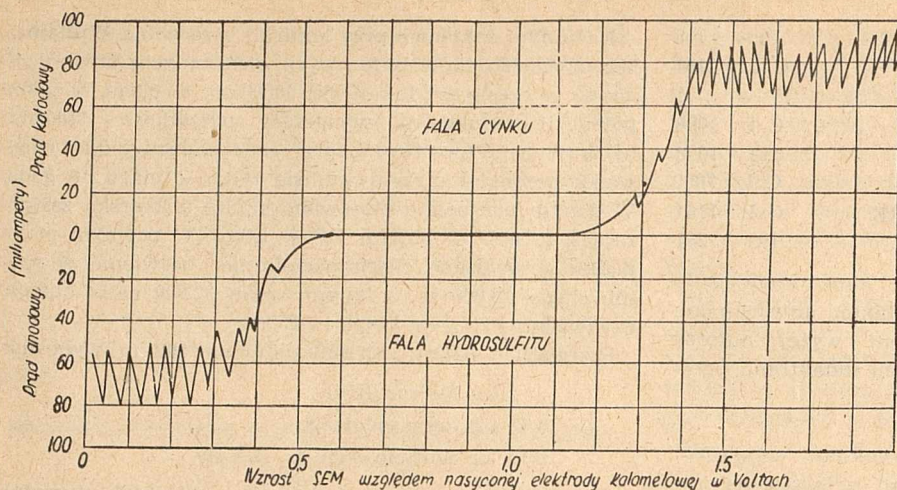
Barwiono w ciągu 10 dni partię tkaniny około 2.000.000 jardów na kolor khaki przy użyciu następujących barwników kadziowych: I' — oliw T, I' khaki GG i I' — oliwkowej-zieleni E. W ciągu całego czasu farbowania utrzymymano potencjał redukcyjny wynoszący 1100 mv. Kontrolne analizy miareczkowe wykonywane w czasie farbowania wykazywały niewielką ilość hydrosulfitu w kąpeli. Dzięki zastosowaniu polarograficznej kontroli procesu farbowania udało się zaoszczędzić 500 kg. hydrosulfitu dziennie, uzyskując przy tym doskonałą wydajność barwienia oraz jednakowy odcień khaki całej partii.

Zimmermann stwierdza, że przy użyciu jako środka buforowego azotynu sodu zamiast dekstryny uzyskano wzrost wydajności barwnika o 20%. Na rys. 2 jest przedstawiony schemat włączenia urządzenia kontrolnego „redoxy“ przy farbowaniu na aparaturze periodycznej — jiggerze. Metoda kontroli potencjometrycznej kąpeli farbiarskich podana przez Marnona wprowadzana jest coraz więcej w skali przemysłowej, szczególnie w przypadkach, gdy chodzi o barwienie wielkich partii tkaniny sposobem ciągłym⁹⁾. Na podstawie posiadanych wiadomości zastosowano tę metodę na tzw. urządzeniu Williamsa, urządzenia z wywołaniem w parze (tzw. Pad-Steam) oraz przy wywoływaniu w „gorącym oleju“.

Analiza substancji redukcyjnych stosowanych do farbowania i druku

Ostatnio stwierdzono, że oznaczenie redukcyjności hydrosulfitów i sulfoksylanów (rongalitów) metodą elektrochemiczną (polarograficzną) zapoczątkowaną przez Heyrowskiego¹⁰⁾ daje lepsze rezultaty w porównaniu z metodami chemicznymi, co zostało potwierdzone przez Bready i Starkie¹¹⁾.

Na rys. 3 przedstawiony jest polarogram uzyskany dla hydrosulfitu cynkowego w roztworze fosforanu amonu. Polarogram ten wykreślony został w sposób automatyczny na urządzeniu Heyrowskiego wobec kroplowej elektrody. Przez określenie wysokości fali oblicza się odpowiednio stężenie hydrosulfitu i cynku.



Rys. 3

Na rys. 4 przedstawiona jest krzywa p.-n. dla roztworu formaldehido-sulfoksyalanu sodowego (rongalitu C) w rozcieńczonym kwasie azotowym. Polarogram ten został wykreślony przez połączenie linii punktów, uzyskanych przez wykonanie kolejnych pomiarów względem stałej mikroelektrody platynowej.

Potencjał półfali hydrosulfitowej względem nasyconej elektrody kalomelowej przypada dla 0,4 wolta i na tej podstawie można odróżnić jony siarczynów, tiosiarczynów i siarczków, dla których potencjał półfali posiada odpowiednio następujące wartości: 0,1 volt, 0,2 volt i 0,8 volt.

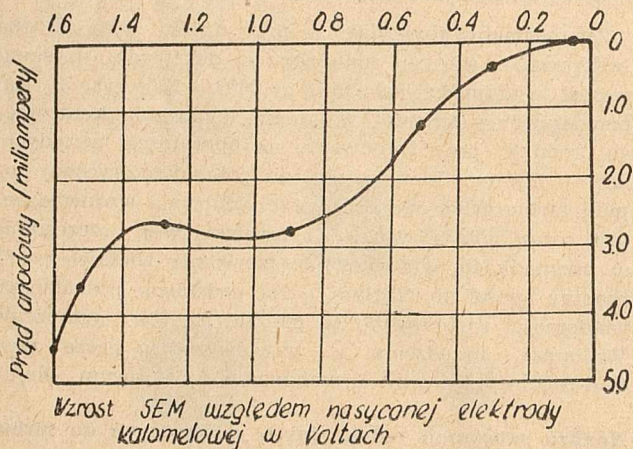
W ten sposób metoda polarograficzna umożliwia wykrycie i rozpoznanie hydrosulfitu w obecności tych jonów i z tych względów można tę metodę analizy uważać za bardziej ścisłą w porównaniu z jakąkolwiek znaną dotąd metodą chemiczną.

Z przytoczonego materiału jest widoczne, że przy pomocy metody polarograficznej można określić własności barwników kadziowych oraz, że metoda ta pozwala w technologii farbiarstwa na właściwą regulację redukcji kąpielii farbiarskich.

Postęp w dziedzinie metod analitycznych zostaje wprowadzony, gdy spełnione zostaną trzy podstawowe warunki: szybkość, pewność i dokładność zastosowanej metody. Takie zalety posiada również metoda polarograficzna. Wzrost prac z zakresu polarografii oraz większa ilość aparatów polarograficznych czynnych w laboratoriach i fabrykach i wreszcie uzyskane wyniki dowodzą, że metoda polarograficzna stanowi niewątpliwie postęp w analizie i w regulacji procesów technologicznych.

Literatura

1. N. A. Kabłukow, E. N. Gapon, A. Grindel, Fizическая i Kołloidnaja Chimia, Moskwa 1949.
2. W. J. Marshall, R. H. Petters, J. Soc. Dyers Colourists 68, 289 (1952)
3. A. Schäffer, Mell. Textilber. 30, 111 (1949)
4. G. L. Royer, Amer. Dyest. Rep. 41, 601 (1952)
5. J. Choquette, O. Habel, Amer. Dyest. Rep. 38, 919 (1949).
6. D. E. Marnon, Amer. Dyest. Rep. 41, 292 (1952).
7. C. L. Zimmermann, I. M. Mecco, F. Fordemwalt, Amer. Dyest. Rep. 41, 597 (1952).
8. J. Rath, Mell. Textilber. 33, 862 (1952).
9. J. Rath, Mell. Textilber. 33, 1029, 1107 (1952).
10. I. M. Kolthoff i J. J. Lingane, Polarografija, polarograficeskij analiz i woltamperometria, amperometri-czeskoje titrowanie z dopońnieniem, Moskwa 1948.
11. G. Brearly, J. Starkie, Amer. Dyest. Rep. 38, 775 (1949).



Rys. 4

Kluby Techniki i Racjonalizacji oraz zakładowe komórki NOT współpracują z bibliotekami, pomagają w doborze zakupywanych książek i czasopism, współdziałają przy promowaniu czytelnictwa.

BIULETYN PLACÓWEK NAUKOWO-BADAWCZYCH MPCHEM.

Izomeryczne monometylnaftaleny

I Wyniki badań nad otrzymywaniem 2-metylnaftalenu
z wysokotemperaturowej smoły węglowej

668.736.31 : 547.625.2.017.3

R. Szczepanik

Podano krótki przegląd rozwoju badań frakcjonowania smoły węglowej wysokotemperaturowej oraz metod rozdzielania stosowanych w przemyśle koksochemicznym. Omówiono najważniejsze prace nad wydzielaniem 2-metylnaftalenu ze smoły koksoowniczej. Zebrano wyniki badań autora nad wydzielaniem frakcji izomerycznych monometylnaftalenów ze smoły węglowej wysokotemperaturowej, nad wydzielaniem z tej frakcji 2-metylnaftalenu i 1-metylnaftalenu oraz nad oczyszczaniem wydzielonego surowego 2-metylnaftalenu. Podkreślono istotne różnice, jakie występują między rezultatami wydzielania frakcji izomerycznych monometylnaftalenów ze smoły koksoowniczej stosowanymi w dotychczas opublikowanych pracach a wynikami badań autora.

Дан краткий обзор развития исследовательских работ, касающихся каменноугольной высокотемпературной смолы и методов применяемых в коксохимической промышленности. Рассмотрены важнейшие экспериментальные работы, касающиеся получения 2-метилнафталина из коксостальной смолы. Поданы результаты исследовательских работ автора, касающиеся выделения изомерной фракции монометилнафталина из высокотемпературной угольной смолы, выделения из этой же фракции 2-метилнафталина и 1-метилнафталина, а также очистки полученного сырого 2-метилнафталина. Подчеркнута существенная разница результатов полученных доныне в исследовательских работах, касающихся выделения фракции изомерных монометилнафталинов из коксостальной смолы и результатов исследований полученных автором.

A short survey of the investigations on fractionating high temperature coal tar and of the corresponding methods as applied in the by-products coke industry has been given. The most important publications concerning the isolation of 2-methylnaphthalene from coke tar have been discussed. The results of the author's investigations of removing the fraction of isomeric monomethylnaphthalenes from high temperature coal tar, of isolating from this fraction 2-methylnaphthalene and 1-methylnaphthalene and of purifying the separated 2-methylnaphthalene have been outlined. The essential difference between the results obtained by the methods of isolating isomeric monomethylnaphthalenes from coal tar described in the literature and the achievement of the author have been emphasized.

Opracowanie syntezy witaminy K, w której jednym z surowców podstawowych jest 2-metylnaftalen¹⁾ i zastosowanie tej metody w produkcji przemysłu farmaceutycznego zwróciło badania w kierunku opracowania najbardziej korzystnej dla przemysłu metody otrzymywania tego składnika.

Zapotrzebowanie na 2-metylnaftalen nie jest dotychczas wielkie, ponieważ ogranicza się wyłącznie do zapotrzebowania przemysłu farmaceutycznego. Np. u nas w pierwszych latach po wojnie wynosiło zaledwie około kilkudziesięciu kg, a przy wzroście produkcji syntetycznej witaminy K nie przekroczy przypuszczalnie tysiąca kg w stosunku rocznym.

Mimo tak małego zapotrzebowania na 2-metylnaftalen i mimo, że już w 1884 roku Schulze²⁾ wykazał obecność tego składnika w wysokotemperaturowej smole węglowej (koksoowniczej), podjęto w latach 1935—1945 szereg prac badawczych nad syntezą 2-metylnaftalenu^{3,4,5)} Bliższe szczegóły na ten temat podane są w artykule autora niniejszej pracy ogłoszonym pt. „2-metylnaftalen“, Przem. Chem. (30), 7 532 (1951). Niezależnie od prac nad syntezą 2-metylnaftalenu prowadzono również w tym okresie badania nad metodą wydzielania tego składnika z wysokotemperaturowych smół węglowych. Najbardziej efektywne wyniki osiągnęli tutaj T.

Morgan i J. Coulson⁶⁾ a niezależnie od nich H. Haldenwanger⁷⁾.

Autor niniejszego artykułu wykonał również badania nad wydzielaniem 2-metylnaftalenu z wysokotemperaturowej smoły węglowej, co będzie niżej omówione bardziej szczegółowo.

Prace autora stanowią fragment szeroko zakrojonych badań nad fizykochemią smół węglowych, prowadzonych pod kierunkiem prof. dr W. Świątosławskiego w Zakładzie Chemii Fizycznej Stosowanej Pol. Warszawskiej oraz odpowiedniej pracowni Inst. Chemii Ogólnej.

Kierunek rozwoju dotychczasowych prac nad rozdzielaniem smoły węglowej

Podany niżej szkic dotyczy rozwoju prac na rozdzielaniem smoły wysokotemperaturowej z węgla kamiennego i obejmuje główne stosowane dotychczas metody przerobu tej smoły. Nieco szerzej obejmuje tylko te zagadnienia, których bliższa znajomość jest niezbędna jako podstawa do wyjaśnienia fizykochemicznej natury procesów zachodzących podczas destylacji smoły oraz jako podstawa w celu wyjaśnienia słuszności kryterium wyboru surowców używanych do badań nad otrzymywaniem frakcji izomerycznych monometylnaftalenów, a następnie 2-metylnaftalenu.

Zasadnicze metody rozdzielania smoły wysokotemperaturowej a do chwili obecnej i innych smół otrzymywanych z węgla kamiennego, które przerabia się łącznie z nią⁸⁾, to:

1. destylacja
2. krystalizacja
3. ekstrakcje składników kwaśnych — zasadami i składników zasadowych — kwasami.

Podstawowym procesem rozdzielania smoły jest niewątpliwie destylacja. W pierwszych latach przerobu smoły węglowej (1800—1860) prowadzono destylację głównie w celu otrzymania lepniaku albo paku, który pozostawał w retorcie destylacyjnej po odpędzeniu składników lotnych do temperatury 300—350°C. Do destylacji używano zwykłych retort (aparatura bezpółkowa) najczęściej podgrzewanych olejem uzyskanym z destylacji smoły.

W miarę rozwoju chemii barwników oraz materiałów kruszących wzrastało zainteresowanie nauki i przemysłu składnikami występującymi w lotnej części smoły. Okres najintensywniejszych badań przypadł na lata 1860—85. Wówczas to wprowadzono dwustopniową destylację smoły, która przetrwała po dzień dzisiejszy. Pierwsze stadium w tej metodzie stanowi wyżej wspomniana destylacja na aparaturze bezpółkowej z tym, że części lotne odbiera się w dwóch (a niekiedy w trzech) partiach, a mianowicie:

1. do temp. 270°C — jako tzw „olej lekki i średni“.
2. powyżej 270°C — „ „ olej ciężki.

Skład tych olejów jest zmienny w szerokich granicach i zależy w dużej mierze od tempa prowadzonej destylacji.

Odebrane oleje poddaje się ponownej destylacji na aparaturze 20—40-półkowej o działaniu periodycznym albo ciągłym i odbiera się następujące frakcje:

1. frakcja oleju lekkiego
2. „ „ karbolowego
3. „ „ naftalenowego
4. „ „ płuczkowego
5. „ „ antracenowego (często olej antracenyowy stanowi pozostałość poddestylacyjną w retorcie).

Wydzielone frakcje — oleje przerabia się dalej, poddając je wymrażaniu (krystalizacji) albo ługowaniu (wydzielanie składników kwaśnych i zasadowych) — ewentualnie obydwoj tym metodom łącznie.

Mimo że wymieniona metoda rozdzielania smoły węglowej stosowana jest jeszcze obecnie, to jednak budzi wiele zastrzeżeń, z których najważniejsze to:

1. wtórne procesy zwęglania się smoły w wyniku pirogenetycznego rozpadu składników podczas kilkakrotnej destylacji.
2. mała możliwość dobrego wydzielenia nawet ważniejszych przemysłowo takich składników smoły, jak np. naftalen, antracen itp.

Szczególnym charakterystycznym przykładem niezadowalającego wydzielania składników jest wydzielanie naftalenu. Składnik ten występuje w wyniku stosowania tej metody rozdzielania smoły z reguły nie tylko we frakcji naftalenowej, lecz również w olejach karbolowym i płuczkowym w pokaźnych ilościach. W wyniku tego naftalen opuszcza fabrykę przerobu smoły jako jeden ze składników olejów o najprzeróżniejszych nazwach.

Niemniej jednak, pracując wymienioną metodą można było jeszcze do około 1948—50 roku wydzielić pożądane na rynku składniki smoły w ilościach, które całko-

wicie pokrywały, a nawet przekraczały zapotrzebowanie na nie.

Przemysł barwników syntetycznych, który był niewątpliwie bodźcem w poszukiwaniu nowych surowców w smole węglowej, oznaczył do pewnego stopnia niejako górną granicę rozwoju metod przerobu smoły węglowej. Nie reprezentował bowiem sobą masowego odbiorcy produktów, które można wydzielić ze smoły węglowej. W naszym np. przemyśle koksochemicznym wytworzył się taki stan, że jeszcze w kilka lat po wojnie leżały na placach wytwórni tysiące ton naftalenu prasowanego czekając na odbiorcę. Tu zapewne należy szukać głównych przyczyn, które spowodowały, że ten system przerobu wraz z aparaturą nie wymagał zastąpienia i przetrwał okres drugiej wojny światowej jako zadowalający.

Silnym bodźcem do rozpoczęcia dalszych badań nad rozdzielaniem smoły węglowej był rozwój przemysłu mas plastycznych i w związku z tym gwałtowny wzrost zapotrzebowania na fenol i niektóre krezole a następnie na naftalen. Zainteresowanie to zaczęło się dopiero w latach 1947—48. Rozwiązania szukano przede wszystkim w zastosowaniu takiego systemu aparatury destylacyjnej, w której:

1. Procesy wtórne będące wynikiem pirogenetycznego rozpadu składników smoły spowodowane były do minimum. W ten sposób zwiększył się ilość uzyskiwanych części lotnych smoły.

2. Aparaturę cechowała większa zdolność rozdzielcza niż w aparatach dotychczas stosowanych.

Do najbardziej nowoczesnych systemów aparatury do destylacji smoły należą systemy ciągłej:⁹⁾

1. system Abderhaldena i
2. nowszy od pierwszego, nowy system Coppersa.

Istotna różnica, która występuje pomiędzy nowymi i starymi systemami destylacji polega głównie na tym że:

1. w nowych systemach łączy się w jednym procesie oddzielanie lotnej do temp. ok. 350°C części smoły od paku z jednoczesnym rozdzielaniem części lotnej na frakcje, podczas gdy w starych systemach prowadzono w tym celu dwa wyżej naszkicowane procesy,

2. rozdzielanie składników lotnej części smoły oparte jest na frakcjonowanej kondensacji, a nie na frakcjonowanej destylacji, jak to ma miejsce w starych systemach.

Destylacja smoły w atmosferze przegrzanej pary wodnej w systemie Abderhaldena, czy też zastosowanie najpierw wysokiego, a następnie niskiego ciśnienia podczas rozdzielania smoły, jak to ma miejsce w nowym systemie Coppersa, posiada niewątpliwie wiele cech dodatnich. Do takich należy np. osłabienie w znacznej mierze zachodzenia procesów wtórnych, pirogenetycznych, znaczne zawężenie frakcji podczas destylacji itd. Są to technologicznie i gospodarczo dodatnie strony tych systemów.

Jednak mimo różnic występuje zasadnicza wspólna cecha dla starych i nowych systemów destylacyjnych. Wszystkie one mianowicie traktują smołę jako złożony wprawdzie, ale głównie jako układ zeotropowy. To jest zasadniczy powód, dla którego szukano rozwiązania dobrego rozdzielania lotnej części smoły węglowej w użyciu aparatury destylacyjnej o jak największej zdolności rozdzielczej celem uzyskania frakcji o jak najwyższych granicach temperatur wrzenia. Sądzone, że dzieląc lotną część smoły na odpowiednio wąskowrzące frakcje uda się tak dobrze ją rozdzielić, że całą albo prawie całą ilość naftalenu zbierze się we frakcji naftalenowej, izomeryczne monometylonaftaleny w całości we frakcji izomerycznych monometylonaftalenów itd.

Na założeniu, że smoła węglowa jest mieszaniną głównie zeotropową, oparli również swoje prace nad wydzielaniem 2-metylnaftalenu i innych składników (jak np. naftalenu, dwufenylu, izomerycznych 2,4 — i 2,6 — dwumetylnaftalenów oraz acenaftanu) ze smoły wysokotemperaturowej wszyscy dotychczasowi badacze.

Należy podkreślić, że żaden z dotychczasowych badaczy nie doceniał w pełni roli składników kwaśnych i zasadowych, występujących w smole węglowej, a szczególnie we frakcjach naftalenowej oraz izomerycznych monometylnaftalenów — jako składników, które odgrywają jakąś specjalną, doniosłą rolę podczas destylacji smoły. Jeśli badacze ci w ogóle uznawali²⁰⁾ wpływ tych składników na przebieg destylacji smoły, to uważali go za niewielki. Sądziли przy tym, że składniki te co najwyżej przeszkadzają nieco przy rozdzielaniu smoły przez destylację. Nikt natomiast nie zwrócił uwagi na to, że składniki te mogą spełniać również korzystne funkcje, a mianowicie mogą pomagać w rozdzieleniu poszczególnych składników smoły, jak np. naftalenu od 2-metylnaftalenu. Dlatego też usuwali je od razu ze smoły⁶⁾, bądź też z wybranych frakcji⁷⁾ po to, aby:

1. uniknąć ich, jak sądzą, niewielkiego jednak niekorzystnego wpływu na przebieg destylacji — oraz
2. pozbyć się tych składników od razu w całości destylowanego oleju (smoły), zamiast czynić to po destylacji z każdej frakcji oddzielnie i w ten sposób uprościć przebieg procesu związanego z ich usuwaniem.

Na skutek tego w celu wydzielenia frakcji izomerycznych monometylnaftalenów, z której następnie otrzymywano 2-metylnaftalen:

1. T. Morgan i J. Coulson poddali destylacji smołę węglową, z której uprzednio usunęli składniki kwaśne i zasadowe⁶⁾.

2. H. Haldenwanger użył jako surowca frakcji z periodycznej destylacji smoły wrzącej na aparacie destylacyjnym Englera w granicach 235—247°C; temperatura zaniku kryształków tej frakcji równała się — 10°C.⁷⁾ Pozornie wydawać by się mogło, że była to właściwa frakcja izomerycznych monometylnaftalenów, ponieważ temperatura wrzenia 2- i 1-metylnaftalenu znajdowały się w granicach temperatur wrzenia tej frakcji, która była jednocześnie stosunkowo wąska (12°C) i jej temperatura zaniku kryształów była również niska.

Tymczasem, jak wynika z badań H. Haldenwanger, w rzeczywistości frakcja ta zawierała spośród składników obojętnych:

- a) jeszcze około 10% naftalenu,
- b) zaledwie około 40% właściwej frakcji izomerycznych monometylnaftalenów,
- c) pozostałość tzn. około 50% stanowiły: dwufenyl izomeryczne 2,4 i 2,6 -dwumetylnaftaleny, acenaften i inne wyższe wrzące składniki smoły węglowej.

A zatem frakcja ta daleko odbiegała pod względem swego składu od składu frakcji izomerycznych monometylnaftalenów tzn. takiej frakcji, w której składnikiem głównym podczas krystalizacji byłby 2-, albo 1-monometylnaftalen.

H. Haldenwanger wydzielił 2-metylnaftalen z tej frakcji w ten sposób, że poddał destylacji olej obojętny, który otrzymał z tej frakcji po usunięciu z niej składników kwaśnych i zasadowych. W rezultacie kilkakrotnie powtarzanej destylacji wydzielił frakcję, w której składnikiem głównym był 2-metylnaftalen.

Wszyscy ci badacze (inni nie wymienieni tu postępowali podobnie) napotkali na trudności związane z rozdzie-

leniem naftalenu i frakcji izomerycznych monometylnaftalenów. Chcąc je pokonać, stosowali kolumny destylacyjne o bardzo dużej zdolności rozdzielczej (odpowiadające około 100 półkom teoretycznym, a więc nie używane dotychczas w przemyśle koksochemicznym) i podczas destylacji zachowywali stosunek odcieku (flegmy) do destylatu jak 30 : 1 (a więc również nie stosowany w normalnym przebiegu destylacji w przemyśle). Wymienieni autorzy przeprowadzili swoje badania wyłącznie na aparaturze laboratoryjnej i zaznaczyli w swoich publikacjach, że w procesie wydzielania 2-metylnaftalenu w skali fabrycznej mogą wystąpić nieoczekiwane komplikacje.

Prace autora nad wydzielaniem 2-metylnaftalenu

W pierwszym okresie badań autor tej publikacji wyszedł z podobnych założeń, jak wyżej wymienieni badacze.

Destylacji poddawano oleje, uzyskiwane z różnych frakcji (i olejów) smoły węglowej po usunięciu z nich składników kwaśnych i zasadowych. Jeśli zawartość składników zasadowych w badanym oleju była mniejsza niż 3%, wówczas nie usuwano ich uważając ich wpływ na przebieg destylacji za minimalny. Destylację prowadzono na kolumnach laboratoryjnych odpowiadających około 25 a nie 100 półkom teoretycznym. Dlatego też wystąpiły tu szczególnie silne trudności związane z rozdzielaniem naftalenu i frakcji izomerycznych metylnaftalenów. Pokonano je jednak na zupełnie odmiennej drodze, niż czynili to dotychczasowi badacze.

Opierając się na pracach prowadzonych pod kierunkiem W. Świętosławskiego nad azotropowym zachowaniem się benzenu, a następnie toluenu, wobec węglowodorów pewnych frakcji benzyny^{10,11)} wykryto, że naftalen oraz 2-metylnaftalen również tworzą mieszaniny azotropowe z węglowodorami pewnych frakcji nafty. Przy tym temperatury wrzenia tych mieszanin są niższe niż temperatury wrzenia czystych składników.

Na skutek tego spostrzeżenia udało się zastosować z powodzeniem pewne frakcje nafty jako czynnik azotropujący w celu ułatwienia oddzielania naftalenu od frakcji izomerycznych monometylnaftalenów. W ten sposób stało się możliwe rozdzielenie tej mieszaniny nie uciekając się do budowy kolumn destylacyjnych o większej zdolności rozdzielczej.

Użycie pewnych frakcji nafty jako czynnika azotropującego w celu usuwania naftalenu z odpowiednich olejów w dużej skali fabrycznej budziło poważne zastrzeżenia z szeregu powodów. Jednym z powodów jest np. to, że nafta jest, podobnie jak smoła węglowa, substancją złożoną a jednocześnie zupełnie obcą dla smoły, co mogło stać się przyczyną zanieczyszczeń składnikami nafty olejów otrzymanych w wyniku destylacji z naftą itp.

Wobec nasuwających się wątpliwości związanych z zastosowaniem nafty jako czynnika azotropującego dla naftalenu rozpoczęto poszukiwania w samej smole węglowej nad czynnikiem o analogicznych do nafty własnościach „azeotropowych“ względem naftalenu. W tym bowiem czasie, opierając się na wynikach badań wstępnych nad przebiegiem destylacji smoły węglowej wysokotemperaturowej, W. Świętosławski wysnuł przypuszczenie, że smoła ta destyluje przede wszystkim jako mieszanina poliazeotropowa, a nie, jak sądzono dotychczas, — zeotropowa. Zarówno badania autora tej publikacji, jak również badania pozostałych kolegów^{12,13)} potwierdziły słuszność przypuszczeń W. Świętosławskiego.

Prace te są obecnie tematem obszernej publikacji¹⁴⁾. Już przed naszymi badaniami M. Lecat¹⁵⁾ stwierdził, że naftalen tworzy azeotropy dodatnie z m-krezolem oraz z niektórymi ksilenolami; jednak, ani wymieniony autor, ani żaden z dotychczasowych badaczy nie zwrócił uwagi, jakie znaczenie mogą mieć wymienione obserwacje na wyjaśnienie przebiegu destylacji smoły węglowej. W związku z tym, że wspomniane badania mają charakter fragmentaryczny i nie wytyczają żadnej myśli przewodniej, robią one wrażenie badań prowadzonych od przypadku do przypadku. W zależności od tego, jaką substancję mógł otrzymać badacz na rynku, taką poddawał badaniom.

Wręcz przeciwnie postawił problem badań nad azeotropią smoły węglowej W. Świątosławski. Celem badań było wyszukanie w smole przede wszystkim czynników azeotropujących, które tworzą mieszaniny azeotropowe z głównymi składnikami smoły, a nie rozpoczynanie badań od przeprowadzenia szeregu prób nad możliwością tworzenia się mieszanin azeotropowych pomiędzy poszczególnymi składnikami smoły węglowej. Ponadto chodziło jednocześnie o stwierdzenie, jakiego rodzaju wpływ mogą wywierać te czynniki azeotropujące na przebieg procesu destylacji.

Badania te były trudne i kłopotliwe, ponieważ czynnikiem azeotropującym, w tym rozumieniu, była zawsze skomplikowana mieszanina składników, które na dodatek mogły tworzyć podczas destylacji nie tylko azeotropy dodatnie dwuskładnikowe, lecz również trój-, cztero- i więcej składnikowe i mniej lub bardziej złożone azeotropy dodatnio-ujemne. Jednak, dzięki opracowaniu w 1951 roku przez W. Świątosławskiego „Systemu klasyfikacyjnego azeotropów i zeotropów”¹⁶⁾ stało się możliwe w pracach autora tej publikacji nie tylko dobranie odpowiedniego czynnika azeotropującego ze smoły węglowej i przeprowadzenie badań laboratoryjnych nad oddzieleniem naftalenu od frakcji izomerycznych monometylonaftalenów, lecz również przerzucenie tych badań od razu do skali technicznej (z pominięciem półtechniki) i uzyskanie pozytywnych wyników.

Biorąc za podstawę wyżej wymienione wytyczne opracowane przez W. Świątosławskiego, przystąpiono bezpośrednio do badań nad zastosowaniem bardzo złożonego czynnika azeotropującego, a mianowicie — oleju odciekowego z panwi naftalenowych w celu azeotropowego usuwania naftalenu z różnych olejów otrzymywanych w wyniku stosowania dotychczasowych metod destylacji smoły.

Zagadnienie postawiono w ten sposób, że skoro w smole węglowej występuje czynnik azeotropujący, to winien on przechodzić podczas destylacji we frakcji naftaleno-wej w mieszaninie z naftalenem. Jak wiadomo¹⁷⁾, naftalen wydziela się z frakcji naftaleno-wej przez krystalizację. A zatem, jeśli w tej frakcji jest poszukiwany czynnik azeotropujący, to szukać go należy właśnie w oleju odciekowym z panwi naftalenowych.

Już w wyniku badań wstępnych stwierdzono, że rzeczywiście w oleju odciekowym z panwi naftalenowych występują takie składniki, które z naftalenem tworzą mieszaniny azeotropowe o temperaturach wrzenia niższych od temperatury wrzenia czystego naftalenu, to znaczy, że w oleju odciekowym występuje żądany czynnik azeotropujący.

W wyniku dalszych badań stwierdzono, że wymieniony czynnik azeotropujący występuje w oleju odciekowym z panwi naftalenowych w dużym nadmiarze w stosunku do ilości zawartego w tym oleju naftalenu. Pozwala to na

użycie po prostu oleju odciekowego z panwi naftaleno-wych jako czynnika azeotropującego w celu ułatwienia:

1. wydzielania naftalenu z olejów, w których czynnik ten nie występuje, praktycznie biorąc, zupełnie (jak to ma miejsce np. w oleju płuczkowym),

2. oddzielania naftalenu od frakcji izomerycznych monometylonaftalenów i wydzielenie tej frakcji wolnej od naftalenu.

Zastosowanie oleju odciekowego z panwi naftaleno-wych w ruchu fabrycznym nie nastręcza żadnych komplikacji, jak to może mieć miejsce w przypadku stosowania nafty.

Należy podkreślić, że stosując zarówno pewną frakcję nafty, jak i olej odciekowy z panwi naftalenowych jako czynnik azeotropujący, stosuje się złożoną mieszaninę szeregu składników. Dotychczas w technice a także i w pracach laboratoryjnych ograniczano się:

1. do używania czynnika azeotropującego jednoskładnikowego, jak np. benzenu do odwodniania alkoholu etylowego,¹⁸⁾ alkoholu metylowego do wydzielania toluenu z pewnych frakcji benzyny¹⁹⁾ itp.,

2. do używania złożonego czynnika azeotropującego, ale o bardzo wąskich granicach wrzenia i w stosunku do mieszanin nie więcej niż dwuskładnikowych, jak np. mieszaniny wąskowrzęcej frakcji benzyny z benzenem do odwadniania alkoholu etylowego¹⁰⁾ itp.

W omawianym przypadku oddzielania naftalenu od frakcji izomerycznych monometylonaftalenów przy pomocy pewnych frakcji nafty lub też oleju odciekowego stosuje się złożoną mieszaninę (jest nią nafta, czy też olej odciekowy) wobec jakiegoś dowolnego oleju otrzymanego ze smoły węglowej, który przedstawia sobą również bardzo złożoną mieszaninę. Ten typ procesu był dotychczas nieznanym w technice rozdzielania substancji przez destylację. Z tych powodów przeprowadzono bardzo szczegółowe badania:

1. Nad niektórymi własnościami fizykochemicznymi mieszanin używanych jako czynnik azeotropujący.

2. Nad możliwością wydzielania frakcji izomerycznych monometylonaftalenów w ten sposób, aby zawierała ona wszystek, praktycznie biorąc, 2-metylonaftalen występujący w smole węglowej.

Z pracami wymienionymi wyżej w p. 1 i 2 łączą się ściśle badania:

3. Nad możliwością wydzielania frakcji chinolinowej, które odpowiadałyby analogicznym warunkom jak frakcja izomerycznych monometylonaftalenów.

4. Nad możliwością wydzielania frakcji wyżej wrzących niż frakcje wymienione w p. 2; należą tu: frakcja dwufenylowa, 2,6-dwumetylonaftaleno-owa, acenafteno-wa itd.

W badaniach prowadzonych nad omawianymi zagadnieniami osiągnięto dotychczas następujące wyniki:

1. Zbadano azeotropowe zachowanie się naftalenu, 2-metylonaftalenu oraz wąskowrzęcej frakcji 2-metylonaftaleno-wej wobec pewnych frakcji nafty.

2. Opracowano metodę azeotropową oznaczenia zawartości naftalenu oraz frakcji izomerycznych 1-i 2-monometylonaftalenów w smole węglowej jak również w olejach otrzymywanych ze smoły węglowej przez zastosowanie pewnych frakcji nafty, jako czynnika azeotropującego w celu ułatwienia wydzielania naftalenu.

3. Opracowano metodę azeotropową wydzielania ze smoły węglowej jak również z olejów otrzymywanych ze smoły węglowej tzw. surowej frakcji izomerycznych 1- i 2-monometylonaftalenów, w której składnikiem głównym jest 2-metylonaftalen, przez zastosowanie oleju od-

ciekowego z panwi naftalenowych jako czynnika azeotropującego, który w znacznym stopniu upraszcza oddzielenie naftalenu od frakcji izomerycznych monometylonaftalenów.

3a. Stwierdzono, że w wyniku zastosowania metody wymienionej w p. 3 wydzielana jest w sposób dogodny dla ruchu fabrycznego cała, praktycznie biorąc, ilość naftalenu zawartego w smołe węglowej.

Wymieniona metoda wydzielania naftalenu ze smoły węglowej jest modyfikacją metody azeotropowej opracowanej przez W. Świętosławskiego.

4. Stwierdzono, że głównymi składnikami, z którymi 2- i 1-monometylonaftaleny tworzą azeotropy są składniki kwaśne i zasadowe. Na tej podstawie oddzielono te składniki z tzw. surowej frakcji izomerycznych 2- i 1-monometylonaftalenów. Otrzymany olej obojętny, który stanowił prawie zeotropową mieszaninę złożoną z obydwóch izomerów, poddano destylacji. W wyniku tej destylacji rozdzielono go na dwie frakcje, z których jedna zawiera ponad 80% 2-metylonaftalenu, a druga ponad 80% 1-metylonaftalenu.

5. Stwierdzono, że 2-metylonaftalen może być wykrywalizowany bezpośrednio z oleju obojętnego otrzymanego jak podano w p. 4.

6. Opracowano przybliżoną metodę oznaczania zawartości 2-metylonaftalenu w oleju obojętnym otrzymanym jak podano w p. 4.

7. Stwierdzono, że podobnie, jak to ma miejsce w przypadku naftalenu i jego domieszki — tionaftenu, nie można oddzielić domieszek zawierających siarkę od 2-metylonaftalenu nawet przez wielokrotną krystalizację.

8. Stwierdzono, że 2-metylonaftalen importowany z zagranicy zawiera pokaźne ilości związków siarki.

Zaznaczyć należy, że badania wymienione w punktach 3, 4, 5, 6, i 7 przeprowadzono w skali laboratoryjnej, półtechnicznej i technicznej. Zauważono przy tym, że przy zastosowaniu wymienionej metody powstaje możliwość łatwego otrzymywania 2-metylonaftalenu technicznego w ilościach liczonych w tysiącach ton w stosunku rocznym.

Badania nad wydzielaniem frakcji chinolinowej oraz nad wydzielaniem frakcji i składników o wyższych temperaturach wrzenia od temperatury wrzenia 2- i 1-metylonaftalenów są jeszcze w toku.

Różnice pomiędzy pracami ogłoszonymi dotychczas, a pracą autora nad wydzielaniem 2-metylonaftalenu ze smoły węglowej

Pomiędzy pracami dotychczas ogłoszonymi a badaniami autora nad wydzielaniem 2-metylonaftalenu ze smoły węglowej występuje szereg istotnych różnic, z których najważniejsze to:

1. We wszystkich dotychczas ogłoszonych pracach szukano rozwiązania trudności związanych z rozdzieleniem naftalenu od frakcji izomerycznych monometylonaftalenów idąc w kierunku zwiększenia zdolności rozdzielczej kolumn destylacyjnych. Natomiast autor tej publikacji rozwiązał to zagadnienie stosując złożony czynnik azeotropujący — pewną frakcję nafty lub też olej odciekowy z panwi naftalenowych, który tworzy z naftalenum mieszaninę azeotropową wrzące poniżej temperatury wrzenia czystego naftalenu.

2. We wszystkich dotychczasowych pracach traktuje się lotną część smoły wysokotemperaturowej jako mieszaninę zeotropową, której dobre rozdzielanie zależy wyłącznie od zdolności rozdzielczej kolumn destylacyjnych. Autor tej publikacji natomiast stwierdził, że na skutek

naturalnego składu smoły węglowej wysokotemperaturowej niemożliwe jest na żadnej aparaturze destylacyjnej w wyniku jednej destylacji smoły:

a. rozdzielenie naftalenu od frakcji izomerycznych monometylonaftalenów,

b. wydzielenie frakcji izomerycznych monometylonaftalenów, w której zebrana byłaby, praktycznie biorąc, cała występująca w smołe ilość 2-metylonaftalenu.

Wydzielenie takiej frakcji możliwe jest dopiero w wyniku destylacji mieszaniny złożonej z oleju odciekowego z panwi naftalenowych oraz z oleju płuczkowego.

3. Autor stwierdził, że w obszarze frakcji naftalenowej oraz frakcji izomerycznych monometylonaftalenów smoła węglowa wysokotemperaturowa stanowi *złożony układ azeotropowy*, w którym główną rolę czynnika azeotropującego odgrywają składniki kwaśne, a następnie zasadowe. W miarę usuwania tych składników układ staje się *bardziej zeotropowy*. W żadnej z dotychczas opublikowanych prac nie docenia się szczególnej roli, która przypada w udziale składnikom kwaśnym i zasadowym podczas destylacji smoły.

Niektórzy autorzy twierdzą nawet, że obecność składników kwaśnych i zasadowych (w niewielkim wprawdzie stopniu) może jedynie utrudniać rozdzielanie smoły, ze względu na „skłonności azeotropowe”. Autorzy ci uważają, że poza smołą należy szukać takich składników, które dzięki tworzeniu azeotropów ze składnikami smoły, ułatwiłyby rozdzielenie smoły czy frakcji otrzymywanych ze smoły. Jako taki składnik wymienia się najczęściej dwuetylenoglikol²⁰⁾.

Projektowane publikacje

Blіszsze szczegóły dotyczące przebiegu i wyników badań nad wydzielaniem frakcji izomerycznych monometylonaftalenów oraz 2-metylonaftalenu ze smoły węglowej wysokotemperaturowej podawane będą kolejno w publikacjach pod wspólnym tytułem: „Izomeryczne monometylonaftaleny”

Niniejszy artykuł jest pierwszym z tej serii.

L i t e r a t u r a

1. I. Chmielewska i S. Janiszewska-Brożek, „Witamina i Antywitamina K“, praca zbiorowa pod tyt. „Witaminy“ Łódź 1948.
2. W. Schulze, B. 17, 1527.
3. V. Vesely i F. Stursa, Chem. Listy Vedu Promysl. 26, 495, 10/10, (1932), Masaryk Akademia.
4. C. A., 43, 3040, (1949), Patent brytyjski Nr 611.551.
5. C. A., 43, 3848, (1949), Patent japoński Shionogi Ding Manufg. Co., Japan, 162.067, Fab. 25 (1944).
6. T. Morgan i E. A. Coulson, J. S. CH. I., Chem. a. Ind. 53. Trans. 73-74, 16/3 (1934).
7. H. Haldenwanger, „Über die Zusammensetzung der Methylnaphtalinfraktion des Steinkohlenteeres“, wyd. 1939 r.
8. J. Szuba, Przem. Chem. (30)7, 520, (1951).
9. H. J. Winkler, Der Steinkohlenteer und seine Aufarbeitung, Essen, 1951 r.
10. K. Zięborak — Badania nad własnościami azeotropowymi układów utworzonych z etanolu, wody i węglowodorów, Biuletyn Instytutu Chemii Przemysłowej, 1952.
11. M. Najberg — „Możliwość tworzenia azeotropów czteroskładnikowych przez toluen, etanol, wodę i węglowodory zawarte w benzynie wąskofrakcyjnej 80-120“, praca na stopień magistra.
12. D. Rostafińska, „Rozdzielanie zasad pirydynowych“, Praca na stopień kandydata nauk. Publikacja w druku.
13. J. Werle, „Wydzielanie pseudokumenu ze smoły węglowej“. Publikacja w druku.

14. W. Świętosławski, „Smoła węglowa, jako mieszanina poliazeotropowa. Publikacja w druku.
15. M. Lecat, Azeotropes bioires orthobores, I., Bruxelles, 1949.
16. W. Świętosławski, Przem. Chem. (30), 7, 363 (1951).
17. K. Wiszniowski, Przem. Chem. (30), 7, 528, (1951)
18. S. Jounq, E. Fortey, J. Chem. Soc., 81, 739, (1902).

19. M. Benedict, L. C. Rubin, Traus. An. Inst. Chem. Engrs. 41, 353 (1945).
Fizyceskaja chimia rozdelenia smesej. Destilacija i rektifikacija. Iun. Lit. Moskwa, 1949.
20. Heinz — Gerhard Franck, Znaczenie destylacji azeotropowej dla przeróbki smoły z węgla kamiennego. Ges. f. Teerverw. m.b.H., Duisburg, 1950.

ZE ŚWIATA

KONFERENCJA W ZSRR W SPRAWIE CHEMII I FIZYKOCHEMII ZWIĄZKÓW WIELKOCZĄSTECZKOWYCH

Izw. Ak. N. SSSR (1952), 1135

Odbita w lipcu ub. roku VII Konferencja dotycząca zagadnień chemicznych i fizykochemicznych związków wielkocząsteczkowych rzuca dużo światła na pomyślny rozwój w Związku Radzieckim stosunkowo jeszcze młodej nauki o syntezie i własnościach związków organicznych posiadających duży ciężar cząsteczkowy. Po raz pierwszy zostały na powyższej konferencji szeroko omówione badania w dziedzinie mas plastycznych i również prace dotyczące włókien syntetycznych i związków włóknotwórczych o strukturze karbo- i heterocyklicznej.

W stosunkowo krótkim okresie czasu 9 lat, jaki upłynął od pierwszej konferencji, odbyło się w Związku Radzieckim 7 konferencji, przy czym w ostatniej wzięli udział liczni naukowcy, w tym wielu młodych pracowników naukowych z instytutów naukowych, zakładów wytwórczych przemysłu chemicznego, lekkiego, papirniczego, drzewnego, lotniczego itd. Ogólna ilość uczestników konferencji wynosiła 500 osób. Byli to przedstawiciele 42 instytutów naukowo-badawczych, 28 zakładów naukowych, 32 przedsiębiorstw i 4 Związkowych Akademii Nauk.

Na konferencji, która trwała 4 dni, wygłoszono 46 referatów i mniej więcej tyleż komunikatów. Komunikaty i referaty obejmowały następujące zagadnienia dotyczące problematyki współczesnej nauki o związkach wysokocząsteczkowych:

1. Mechanizm syntezy i kinetyka reakcji powstawania związków wielkocząsteczkowych.
2. Wpływ budowy chemicznej związków wielkocząsteczkowych na ich własności.
3. Zależność własności fizykochemicznych substancji zawierających związki wysokocząsteczkowe naturalne lub syntetyczne od ich struktury.

Na konferencji nie omawiano poszczególnych prac lecz przedyskutowano jedynie na ich podstawie chemiczne i fizykochemiczne zagadnienia dotyczące procesów otrzymywania i własności związków wielkocząsteczkowych. Zostały więc między innymi omówione takie tematy, jak mechanizm reakcji powstawania tych związków i w szczególności roli różnych substancji inicjujących procesy polimeryzacji i polikondensacji. Poruszona również została sprawa wyjaśnienia zależności między chemiczną i fizyczną strukturą substancji wielkocząsteczkowych i ich własnościami dla poszczególnych przypadków, jak np. specyfika układu fazowego substancji krystalicznych i bezpostaciowych.

Liczne prace zostały wygłoszone przez takich badaczy jak W. W. Korszak, S. N. Uszakow, M. F. Szostakowski (wraz z współpracownikami) i dotyczyły zarówno syntezy nowych związków wysokocząsteczkowych ważnych pod względem technicznym, jak również badania procesów powstawania tych związków na zasadzie modyfikacji wchodzących w ich skład cząstek podstawowych.

Prace fizykochemiczne P. A. Rebindera, A. P. Pisarenko i in. dotyczyły skomplikowanych zagadnień fizykochemicznych w procesach powstawania i rozkładu związków wysokocząsteczkowych, które mają praktyczne znaczenie dla przeróbki kaucuków, mas plastycznych i innych pod względem technicznym ważnych materiałów.

Na przykładzie zjawiska wulkanizacji wyciągnięto wnioski teoretyczne dotyczące wpływu czynników fizycznych i technicznych na powstawanie i trwałość związków wysokocząsteczkowych o budowie liniowej.

Na konferencji omówiono zagadnienie struktury i własności fizykochemicznych związków wielkocząsteczkowych krystalicznych i bezpostaciowych. Prace te (W. A. Kargina, W. N. Cwietkova, S. N. Żurkova, S. N. Sokołowa i in.) dotyczyły:

1. wysokich deformacji bezpostaciowych związków wielkocząsteczkowych w stanie szklistym,
2. specyfiki struktur krystalicznych związków wielkocząsteczkowych i przyczyny relaksacji podczas ich deformowania,
3. termodynamiki wysokoelastycznej deformacji związków wielkocząsteczkowych.

VII Konferencja zgodnie z wytycznymi poprzednio odbytych konferencji aprobować opracowany przez Komisyję pod przewodnictwem prof. W. W. Korszaka projekt systematyki i nomenklatury dotyczący chemicznej budowy związków wielkocząsteczkowych.

KWAS SIARKOWY Z SIARCZANU WAPNIA

Z referatu A. Fleck, Chem. a. Industry (1952), 1184.

Z artykułu dającego ogólny przegląd brytyjskiej produkcji kwasu siarkowego przytaczamy część dotyczącą najnowszych badań w kierunku ulepszenia metody otrzymywania H_2SO_4 z anhydrytu. Wielkie koszty inwestycyjne przy produkcji kwasu siarkowego i cementu z anhydrytu w piecach obrotowych sprawiają, że produkcja ta opłacalna jest tylko przy instalacjach o wielkiej wydajności (ca 40.000 t SO_3 rocznie). Szukając możliwości urzeczywistnienia ekonomicznego procesu na mniejszą skalę, J. Manning i MacLennan doszli do wniosku, że rozwiązanie takie byłoby możliwe, gdyby udało się przeprowadzić reakcję rozkładu siarczanu wapnia bez doprowadzania powietrza. Wówczas koszt aparatury do utleniania SO_2 byłby znacznie niższy niż koszt instalacji pieca obrotowego wraz z normalną aparaturą do utleniania rozcieńczonego SO_2 . Autorzy ci zgłosili na opracowane metody szereg patentów. Wg tych patentów proces przeprowadza się w ogrzewanych z zewnątrz retortach analogicznych do stosowanych w gazownictwie.

W razie powodzenia procesu można w ten sposób osiągnąć dwie zasadnicze korzyści: 1) Dwutlenek siarki wychodzący z retorty będzie stężony. Oczywiście instalacja dla utleniania SO_2 do SO_3 będzie tu znacznie tańsza od potrzebnej przy gazach zawierających 8% SO_2 . 2) Jest wszelkie prawdopodobieństwo, że przez zastosowanie retort proces będzie ekonomiczny już przy produkcji kwasu siarkowego nie przekraczającej 5.000 t rocznie.

Opierając się na tych pracach ponownie zanalizowano wszystkie badania laboratoryjne przeprowadzone w kierunku rozkładu siarczanu wapnia.

Autor cytuje trzy ze zbadanych prac, a mianowicie:

1. G. Marchel (Jour. Chim. Phys.) ogłasza w r. 1926 rezultaty badań rozkładu $CaSO_4$ z dodatkiem różnych substancji, jak: krzemionka, tlenek glinu, tlenek żelaza i kaolin. Z wyników tej pracy autor notuje, że jakkolwiek krzemionka w znacznie większym stopniu sprzyja temu rozkładowi niż tlenek żelaza czy glinu, to kaolin jest jeszcze dwudziestokrotnie aktywniejszy.

2. Prof. Józef Zawadzki w r. 1932 ogłosił w Zeitschrift f. Anorganische Chemie pracę dotyczącą równowagi $3CaSO_4 + CaS$ w układzie zamkniętym. W warunkach

pieca obrotowego dwa te związki dawały CaO i SO_2 . W układzie zamkniętym natomiast zachodzi równowaga między CaSO_4 , CaS , SO_2 i S . Angielski autor przytacza tablicę z pracy prof. Zawadzkiego:

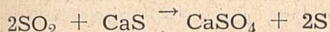
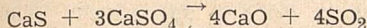
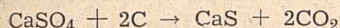
Ciśnienia cząstkowe par siarki oraz SO_2 nad układem $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$

Tempe- ratura w °C	Ciśn. cząstk. SO_2 w mm Hg	Ciśn. cząstk. S w mm Hg	Ciśn. całk. w mm Hg	Stosunek $\text{S}:\text{SO}_2$
900	4	2	6	0,333
960	19	5	24	0,208
1040	83	17	100	0,17
1120	238	47	285	0,165

Z tablicy wynika, że całkowite ciśnienie do temperatury 1100° jest stosunkowo niewielkie i przy 1120° wynosi zaledwie cokolwiek ponad $1/3$ at. Specjalne jednak znaczenie ma uwidoczniony w tablicy stosunek siarki elementarnej do całkowitej. Stosunek ten jest tym większy im niższa temperatura. Fakt ten posiada wielką doniosłość przy rozważaniach możliwości urzeczywistnienia procesu na skalę przemysłową.

3. Schenck i Hammerschmidt w r. 1929 w pracy opublikowanej w tymże czasopiśmie wykazali, że przy każdym dowolnym ciśnieniu tym większa jest stosunkowa ilość siarki — im niższa temperatura oraz, że przy dowolnej temperaturze tym więcej siarki występuje w fazie gazowej im większe jest ciśnienie całkowite układu.

W oparciu o powyższe dane R. G. Franklin i G. H. Pace przeprowadzili liczne doświadczenia stosując mieszaniny siarczanu wapnia z różnymi rodzajami węgla i gliny. Próby przeprowadzane były w retortie, gdzie warunki są stale odmienne od warunków w piecu obrotowym, w którym występowały zawsze choćby niewielki nadmiar tlenu w gazach odlotowych, a produkty spalania obniżają ciśnienie cząstkowe związków siarki.



Od szeregu warunków zależy stopień przebiegu każdej z wymienionych reakcji. Wywierają tu swój wpływ: zależność między temperaturą a okresem trwania reakcji, dokładność zmielenia produktu a także stopień aktywności węgla stosowanego jako czynnik redukujący. W praktyce wszystkie te reakcje zachodzą jednocześnie, jednak w różnym stopniu. Ostatecznym produktem gazowym jest mieszanina S , SO_2 i CO_2 .

Do prób stosowano retorty pionowe pracujące w sposób ciągły ogrzewane z zewnątrz parą. Granulowaną mieszaninę CaSO_4 , węgla i tlenków wprowadzano od góry przez lej retorty. W środkowej części retorty utrzymywano stałą temperaturę 1100° lecz oczywiście w pobliżu leja temperatura była dużo niższa tak, że był stopniowy spadek temperatury od granulek w sferze najwyższej temperatury do granulek wprowadzanych do retorty. Zasilanie stanowiło normalnie 2 kg/godz. Przy stosowaniu koksu jako środka redukującego 15% całkowitej siarki opuszczającej retortę stanowiła siarka elementarna. Przy użyciu węgla drzewnego — udział siarki elementarnej wzrastał do 30%. Zastąpienie koksu przez węgiel kamienny sprawiło, że stosunek $\text{SO}_2 : \text{S} = 1 : 1$.

Jakkolwiek są to dopiero próby laboratoryjne autor widzi w nich poważne możliwości technicznego zastosowania metody. Węgiel działa redukująco w znacznie niższej temperaturze od temperatury, w której koks staje się aktywny. Wobec tego węgiel powoduje wcześniej re-

dukcję CaSO_4 do CaS , równowaga między SO_2 i S ponad stałym CaS ustali się w dużo niższej temperaturze i dzięki temu stosunek $\text{S}:\text{SO}_2$ będzie większy. Jest to zgodne z wynikami prac J. Zawadzkiego oraz Schencka i Hammerschmida.

Na zasadzie omówionych doświadczeń można liczyć na otrzymanie ca 1 t siarki elementarnej z 8,5 t siarczanu wapnia.

SUBSTANCJE SŁODKIE I ULTRASŁODKIE ORAZ OTRZYMYWANE Z NICH CENNE ŚRODKI FARMACEUTYCZNE

E. Profft. Chem. Technik, 3, 362 (1951)

Liczba znanych substancji organicznych — innych niż cukry — obdarzonych właściwością słodkiego smaku (najważniejsze sacharyna i dulcyna) zwiększyła się dzięki syntezie nowych związków. W r. 1947 w zakładach Bayera dokonano syntezy Suosanu. Jest to pochodna mocznika o wzorze $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CONH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ tworząca żółte kryształy o smaku słodkim przewyższającym słodycz sacharozy 350 razy.

Oddzielną grupę tworzą substancje ultrasłodkie charakteryzujące się poza wysokim stopniem słodczy tym, że stanowią same przez się lub po odpowiednim przekształceniu cenne środki lecznicze.

Głównym tematem artykułu Proffta jest związek otrzymany w r. 1940 przez chemików holenderskich Blanksma i van der Weyden: eter n — propylowy 2-amino-4-nitrofenolu (1-propoksy — 2 — amino — 4 — nitrobenzen), który badacze ci uważają za 4000 razy słodszy od cukru oraz przypisują mu działanie miejscowo znieczulające (30 razy silniejsze niż kokainy).

Synteza omawianego związku wychodzi z 1-chloro-2,4-dwunitrobenzenu (działanie propylanu sodu, redukcja) i prowadzi do otrzymania właściwej substancji w mieszaninie z jej niesłodkimi izomerem (propoksy-2-nitro-4-aminobenzenem) i innymi produktami ubocznymi, których usunięcie jest związane ze specjalnymi trudnościami.

Stosowanie tego produktu wypuszczonego na rynek w Holandii i innych krajach zostało zakazane ze względu na szkodliwe działanie (niedostateczna czystość).

Dobre wyniki dała próba syntezy 1-propoksy-2-amino-4-nitrobenzenu podjęta przez autora artykułu przy wykorzystaniu fenolu jako produktu wyjściowego. Produkt reakcji daje się bardzo dobrze oczyścić za pomocą kwasów w odpowiednich warunkach — otrzymuje się żółto-pomarańczowe kryształy o t.t. $49-49,5^\circ$ (produkt holenderski miał t.t. $46-47,5^\circ$) o absolutnej czystości (sprawdzonej chromatograficznie) i nie wykazujące szkodliwego działania. Stopień słodczy w roztworze wodnym w stosunku do sacharozy wg dokładnych badań wynosi 3100. Działanie znieczulające skonstatowano w stopniu nie tak wysokim, jak podali badacze holenderscy (3 razy silniejsze od kokainy).

Oprócz eteru n-propylowego 2-amino-4-nitrofenolu otrzymano i zbadano jeszcze inne, spośród nich etery metylowy i etylowy okazały się związkami mniej lub więcej słodkimi wykazującymi jednak aromatyczny posmak kwiatowy, wobec czego nieprzydatnymi do celów gospodarstwa domowego (mogą one być używane do limoniad).

Grupa związków ultrasłodkich daje się rozszerzyć przez wprowadzenie różnych podstawników.

Autor artykułu podkreśla jako znamienity fakt, że substancje ultrasłodkie po odpowiednim przekształceniu dają cenne środki lecznicze, np. o działaniu przeciwgorączkowym, tuberkulostatycznym. Badania w dziedzinie nowych związków słodkich doprowadzają w wyniku do wzbogacenia wiedzy w dziedzinie farmaceutycznej.

W. W.

KRONIKA KRAJOWA

PROBLEMY WSPÓŁZAWODNICTWA W PRZEMYSŁE GUMOWYM

Trzeci rok planu 6-letniego postawił przed przemysłem gumowym zadanie podwyższenia produkcji w sto-

sunku do wykonania planu 1951 r. o 30%. Wykonanie tego zadania od samego początku roku stało się troską i obowiązkiem wszystkich pracowników, a przede wszystkim kierownictwa przemysłu i czynnika społeczne-

Dlatego od pierwszych dni stycznia zaczęto zacięcie, wytrwale i systematycznie walczyć o wykonanie planu. Szczególnie wiele uwagi poświęcano dwu podstawowym elementom, które decydują o każdym pomyślnym wykonaniu zadań produkcyjnych, tj. wynalazczości pracowniczej i współzawodnictwu pracy. Zdawano sobie bowiem sprawę z tego, że entuzjazm pracy, uświadomienie robotnika, i oddolna jego inicjatywa zadecydują w ostatecznym razie o przedterminowym wykonaniu planu. Tego rodzaju stanowisko, wpłynęło na rozwój racjonalizatorstwa i socjalistycznego współzawodnictwa pracy, co zadecydowało o wykonaniu przez przemysł gumowy planu 1952 r. w 104,6%.

Bezpośrednią przyczyną przekroczenia planu rocznego i dania państwu wielu tysięcy artykułów gumowych ponad plan, było wysokie przekroczenie norm pracy i wielki wzrost wydajności pracy. W konsekwencji spowodowało to poważny wzrost zarobków pracowniczych. Stwierdzić tu należy, że wydajność pracy w przemyśle gumowym w roku 1952 w stosunku do roku 1951 wzrosła o dalsze 21,8%.

Tak wysoki wzrost wydajności pracy uzyskano dzięki szeroko rozbudowanemu socjalistycznemu współzawodnictwu i stosowaniu stachanowskich metod pracy.

Wprowadzone od 1 stycznia 1952 r. współzawodnictwo pracy o tytuł najlepszego w zawodzie i o tytuł najlepszego zespołu, stworzyło podstawę do wprowadzenia nowych form socjalistycznego współzawodnictwa, a także stało się dzwignią rozszerzenia zakresu prac normowanych o dalsze 19,4% na przestrzeni 1952 r.

Rozszerzenie zaś zakresu robót znormowanych w magazynach, warsztatach, oddziałach pomocniczych, nie mówiąc już o oddziałach czysto produkcyjnych (na których prawie wszystkie prace są znormowane), spowodowało z kolei możliwości rozszerzenia współzawodnictwa pracy, wysoki wzrost wydajności pracy, znaczne podwyższenie zarobków zainteresowanych robotników oraz zlikwidowanie wielu trudności hamujących wykonanie planu i dezorganizujących pracę w zakładach.

Już w I kw. ub. r., we współzawodnictwie pracy w przemyśle gumowym brało udział 61,8% zatrudnionych, a we współzawodnictwie o tytuł najlepszego w zawodzie zgłosiło się w I kw. ponad 1000 gumowców, a w IV kw. — już 1600 pracowników reprezentujących 8 zawodów.

Natomiast we współzawodnictwie o tytuł najlepszego zespołu brało udział ponad 60 zespołów. Ta forma współzawodnictwa pozwoliła kierownictwu przemysłu gumowego i związkowi zawodowemu na poznanie wielu nowych przodowników pracy, na zapoznanie się z ich metodami pracy i osiągnięciami.

Liczni z nich do czasu wprowadzenia tej formy współzawodnictwa byli nieznani, a ich wkład pracy nieocenił i nie udostępnił innym.

Na bazie współzawodnictwa o tytuł najlepszego w zawodzie wysunął się w I kw. na czoło walcowników z przemysłu gumowego jako najlepszy ob. Osiewała Franciszek pracownik Łódzkiej Fabryki WYROBÓW GUMOWYCH w Łodzi, który wykonał normę w 144,5%, ściśle przestrzegał ustalonego reżimu technologicznego, nie miał odrzutów (100% jakości), nie opuścił ani jednego dnia pracy, nie miał awarii ani postoju, a swymi wiadomościami zawodowymi zawsze dzielił się chętnie ze współtowarzyszami pracy.

Najlepszym wulkanizatorem okazał się w tym okresie ob. Bartkowiak Stefan — wielowarsztatowiec. Wśród wielu wybitnych przodowników pracy przemysłu gumowego na uwagę zasługuje krajacz Wądziński Alojzy — pracownik Grudziądzkich Z.P.Gum., który w sierpniu ub. r. wykonał swój plan 6-letni i trzykrotnie na przestrzeni 1952 r. zdobył pierwsze miejsce. Zajął je już w I kw. wykonując normę w 294% i dając 100% I gatunku Ob. Wądziński zajął także w IV kw. pierwsze miejsce wykonując normę w 307,4%. Wyniki uzyskane przez niego w 1952 r. wykazują bezapelacyjnie, że jest to najlepszy krajacz w przemyśle gumowym, którego wyniki są niedościgłe dla wielu krajaczy pracujących w mniej więcej takich samych warunkach, gdyż najlepsi z nich wykonują normę najwyżej w 200%.

W indywidualnym współzawodnictwie o tytuł najlepszego w zawodzie na specjalne omówienie zasługuje

współzawodnictwo o tytuł najlepszego mistrza. Współzawodnictwo to wykazało, że najlepszych mistrzów mają Z.P.Gum. „Stomil“ i Grudziądzkie P.Z.Gum., które podzieliły między siebie przypadające w 1952 r. cztery tytuły najlepszych.

Osiągnięcia jakie ma np. w IV kw. wybitny racjonalizator ob. Walkowiak Florian — mistrz konfekcji opon w Z.P.Gum. „Stomil“, który na 49 pracowników współzawodniczących zdobył tytuł najlepszego, są naprawdę zadawalające.

Oddział jego w 100 % bierze udział we współzawodnictwie pracy, szczególnie ma duże osiągnięcia na odcińku oszczędzania systemem L. Korabielnikowej. Plan jego oddziału został wysoko przekroczony, tak ilościowo jak i jakościowo, co w dużej mierze zostało osiągnięte poprzez przeszkolenie wszystkich pracowników, wprowadzenie metody Żandarowej i inż. Kowalowa. Oddział jego zgłosił w IV kw. największą ilość wniosków racjonalizatorskich, nie tylko w Z.P.Gum. „Stomil“ ale i w całym przemyśle.

Trzeba tu zaznaczyć, że na oddziale tym każde stanowisko pracy ma plan dzienny i dekadowy, co ogromnie ułatwia całej załodze orientację w realizacji planu. Dobrze rozwijającego się indywidualnego współzawodnictwa o tytuł najlepszego nie można jednak wprowadzić wszędzie, na wszystkich oddziałach a szczególnie na tych oddziałach, gdzie praca zorganizowana jest zespołowo, jak np. przy konfekcji obuwia, pracy przy kalandrze itp. W takich wypadkach organizowano współzawodnictwo o tytuł najlepszego zespołu. Pod koniec ubiegłego roku o tytuł najlepszych ubiegało się 105 zespołów, które obejmowały swym zasięgiem znaczną ilość załóg poszczególnych fabryk.

Wyniki uzyskane we współzawodnictwie o tytuł najlepszego zespołu na przestrzeni całego roku są nie mniej imponujące, niż we współzawodnictwie o tytuł najlepszego w zawodzie.

W IV kw. tytuł najlepszego zespołu kalandrowego uzyskał zespół ob. Nowaka Czesława z P.Z.Gum. „Stomil“, który wykonuje normy w 225,3%. W tym okresie przekroczył on normę III kw. o 59,4% zmniejszając jednocześnie ilość odpadów o 0,5% i dał jakość tylko w I gatunku bez ani jednego dnia postoju. Zespół nie opuścił żadnego dnia pracy oraz nie miał żadnych wypadków.

We współzawodnictwie o tytuł najlepszego zespołu na uwagę zasługują zespoły konfekcji obuwia, gdyż ich praca w dużej mierze decyduje o jakości obuwia gumowego. W tym oddziale produkcyjnym najlepszy okazał się zespół ob. Szyncler Anny z Łódzkich Zakładów Obuwia Gumowego, który wykonuje 200% normy przy 91% I gat. Zespół ten zobowiązania swe podjęte w IV kw. wykonał w 723% dając państwu dodatkowe oszczędności na sumę 39 tys. zł. Wszystkie członkinie tego zespołu należą do Zw. Zaw., opłacają bieżąco składki, cechuje je socjalistyczne podejście do pracy.

W ogóle ilość współzawodniczących w przemyśle gumowym w IV kw. ub. r. osiągnęła wskaźnik 78% stanu zatrudnienia w przemyśle, a bezpośrednio przy produkcji we współzawodnictwie bierze udział ponad 90%.

Rozwijające i umacniające się współzawodnictwo o tytuł najlepszego określiło (poprzez ustalenie kryteriów, które decydują o wynikach pracy), kierunek podejmowania zobowiązań produkcyjnych, jakościowych i oszczędnościowych. Nic też dziwnego, że w zakładach gdzie dobrze jest postawione współzawodnictwo o tytuł najlepszego, zobowiązania są wartościowe, podejmowane z łatwością i wyrażają ogólne dążenie zakładu do likwidacji niedociągnięć i słabych punktów. Trzeba przyznać, że zobowiązania w przemyśle gumowym w dużej mierze przyczyniły się do wykonania i przekroczenia planu ubiegłego roku. Wartość podjętych zobowiązań na przestrzeni 1952 r. wyraża się sumą zł 44,2 mln. Wykonało je z nadwyżką, bo w 118%. Wpływ zobowiązań na wykonanie planu produkcji jest ogromny: można go sobie dokładnie przedstawić na przykładzie Z.P.Gum. „Stomil“. W IV kw. w zakładzie tym podjęto wysokie zobowiązania produkcyjne i oszczędnościowe, które wykonano z nadwyżką. Wykonanie tych zobowiązań wpłynęło na zwiększenie wykonania planu IV kwartału o 5,4% i miało decydujący wpływ na to, że zakłady „Sto-

mil" zajęły we współzawodnictwie międzyzakładowym pierwsze miejsce za ten okres.

Stale rozwijający się ruch socjalistycznego współzawodnictwa pracy znajduje wyraz także we wprowadzaniu i rozwijaniu stachanowskich metod pracy. W przemyśle gumowym wiele zakładów stosuje na dość szeroką skalę metodę inż. Kowalowa, Żandarowej i system kompleksowego oszczędzania L. Korabielnikowej. Wśród tych zakładów, znajdują się takie, jak Z.P.Gum. „Stomil“, Grudziądzkie Z.P.Gum., Łódzka Fabryka Wyrobów Gumowych, Krakowskie Z.P.Gum. i inne.

W ZPGum „Stomil“ na przykład dwa oddziały, tj. walcownia i konfekcja opon, pracują według metody inż. Kowalowa. Jest to rezultat sześciotygodniowego przeszkolenia 140 walcowników i konfektionerów, którzy pracują metodą czołowego walcownika przemysłu gumowego ob. Talarczyka oraz metodą wybitnego konfektionera opon ob. Zbierskiego. Po przeszkoleniu pracowników na tych oddziałach i zastosowaniu przodujących metod, wydajność wzrosła o 15% i odpowiednio wzrosły zarobki, przy czym wzrost wydajności nie był połączony ze wzrostem wysiłku fizycznego. Osiągnięcia ZPGum „Stomil“ w zakresie wprowadzania metody inż. Kowalowa przenosi się obecnie na inne zakłady w resorcie Ministra Przemysłu Chemicznego.

System oszczędzania kompleksowego w ZPGum „Stomil“ stosuje 765 robotników w 7 oddziałach produkcyjnych. Oszczędności ich jedynie w IV kw. 1952 r. sięgają sumy 390.000 złotych.

Metodę Żandarowej w tych zakładach stosuje 354 robotników na 5 oddziałach produkcyjnych. Stosowanie tej metody dało w IV kwartale dodatkowo około 5.000 roboczo-godzin.

Obok wysokich zobowiązań podjętych przez pracowników ZPGum „Stomil“, stosowanie stachanowskich metod pracy wysunęło ten zakład na czoło przemysłu gumowego.

Nie można ująć całkowicie zagadnień związanych z oddolną inicjatywą pracowników, nie wspominając o wynalazczości, która podobnie jak współzawodnictwo ma olbrzymi wpływ na wykonanie zadań produkcyjnych.

W ciągu roku 1952 w przemyśle gumowym zgłoszono 878 wniosków racjonalizatorskich. W roku 1951 było ich tylko 609. Przewiduje się, że realizacja tych wniosków da oszczędności w wysokości 6,5 miliona złotych w stosunku rocznym, co w porównaniu z rokiem 1951 (w którym wynalazczość dała oszczędności w wysokości 2,5 miliona złotych) jest dużym osiągnięciem.

Obok znanych już uprzednio wybitnych racjonalizatorów, jak Bujny Piotr, Rosada i inni, na czoło racjonalizatorów przemysłu gumowego w roku ubiegłym wysunął się ob. Walkowiak Florian.

Osiągnięcia w zakresie wynalazczości pracowniczej w 1952 r. zawdzięcza się w dużej mierze wprowadzonemu planowaniu i opracowaniu tematyki wynalazczości, co ogromnie pomogło racjonalizatorom w ich pracach.

Ponadto stworzenie brygad robotniczo - inżynierskich, jako wyraz wyższej formy rozwoju wynalazczości pracowniczej przez pogłębianie współpracy między robotnikiem a inżynierem, nie mało przyczyniło się do sukcesów na tym odcinku. O zrozumieniu, w którym ruch ten

spotkał się wśród personelu technicznego i robotników, świadczy fakt utworzenia 18 brygad w ZPGum „Stomil“ oraz wielu w innych zakładach. Powstanie brygad robotniczo-inżynierskich przyczyniło się do przyspieszenia realizacji wielu cennych projektów i ułatwiło rozwiązanie bardziej skomplikowanych wymagających dużej wiedzy teoretycznej i praktycznej. Tak np. brygada w składzie ob. Boruckowski Władysław, Kmiećkowiak Franciszek i Staśkiewicz Antoni opracowała i zrealizowała usprawnienie transportu wyrobów gotowych w ZPGum „Stomil“, przy czym przewidziana oszczędność wyniesie zł 138.000 w stosunku rocznym. Pomimo niewątpliwych osiągnięć uzyskanych dzięki współzawodnictwu, wynalazczości pracowniczej i wprowadzeniu stachanowskich metod pracy, należy stwierdzić, że mogłyby one być większe, gdyby do akcji wciągnięto w szerszym niż dotychczas zakresie personel inżyniersko-techniczny i wszystkich robotników produkcyjnych, gdyby zobowiązania nie były podejmowane jedynie okolicznościowo i gdyby stachanowskie metody pracy objęły wszystkie bez wyjątku zakłady.

Na podstawie analizy współzawodnictwa pracy, wynalazczości pracowniczej i wprowadzenia stachanowskich metod pracy, przemysł gumowy w roku 1953 powinien postawić sobie następujące zadania do wykonania:

Objąć socjalistycznym współzawodnictwem pracy wszystkich pracowników zatrudnionych bezpośrednio w produkcji, a częściowo także w oddziałach pomocniczych oraz włączyć do współzawodnictwa, w szerszej niż dotychczas mierze, personel inżyniersko - techniczny tak, aby ilość współzawodniczących podnieść o dalsze 10%.

Należy śmielej niż dotąd wprowadzać stachanowskie metody pracy w ten sposób, żeby zakłady, w których metody te są już stosowane, wprowadziły je na wszystkie oddziały produkcyjne, zaś zakłady, w których metody te jeszcze nie są stosowane, wykorzystywały doświadczenia zakładów na polu tym zaawansowanych.

Podobnie jak dla wynalazczości pracowniczej, tak i dla współzawodnictwa pracy opracować tematykę dla każdego zakładu i oddziału, która by wytyczała kierunki współzawodnictwa nie ograniczając jednak inicjatywy poszczególnych pracowników.

Doświadczenia w realizacji zobowiązań okolicznościowych wykorzystywać do stałej mobilizacji załóg do wykonania zadań wpływających z planu — każde nowe zobowiązanie winno być źródłem nowych form pracy.

Otaczać jeszcze większą niż dotychczas opieką przodowników pracy, racjonalizatorów produkcji, popularyzować ich osiągnięcia i przedstawiać do należnych im odznaczeń.

Ugruntowanie dotychczasowych osiągnięć na tych odcinkach pracy w przemyśle gumowym oraz wykonanie postawionych sobie zadań — pozwoli na zwycięską realizację zadań 4 roku sześciolatki oraz przyczyni się do zwycięstwa socjalizmu. Pamiętać musimy o rauce Towarzysza Stalina, że: „socjalizm może zwyciężyć jedynie na podstawie wysokiej wydajności pracy, wyższej niż w ustroju kapitalistycznym, na podstawie obfitości produktów i wszelkiego rodzaju przedmiotów spożycia, na podstawie dostatniego i kulturalnego życia wszystkich członków społeczeństwa“.

KRONIKA ZAGRANICZNA

W początku rb. odbywała się w Moskwie plenarna sesja Akademii Nauk ZSRR poświęcona omawianiu wytycznych dalszego rozwoju prac naukowych w oparciu o rezolucję XIX Zjazdu KPZR. W sesji uczestniczyli wybitni naukowcy radzieccy, kierownicy instytutów i laboratoriów badawczych oraz wyższych zakładów naukowych. Referat o zadaniach, jakie w obecnej chwili stoją przed Akademią wygłosił prezes A. N. — Aleksander Niesmiejjanow. Wskazał on, że na podstawie najnowszych badań w dziedzinie chemii organicznej i nieorganicznej, fizyki i innych nauk kontynuowane będą w jeszcze szerszym zakresie prace nad prawami tworzenia się i nad poszukiwaniem źródeł surowców. Mówca uważa, że specjalną uwagę należy skupić na roz-

ważaniu tych problemów, które otwierają przed nauką nowe perspektywy. Do problemów tych należą zagadnienia fizyki jądrowej, której osiągnięcia pozwoliły wyjaśnić wiele praw rządzących zjawiskami w atomie i jego jądrze. Konieczność budowania aparatury o wysokiej wydajności i działającej szybkościowo stawia przed naukowcami zadanie odpowiedniego opracowania teorii procesów technologicznych. W zakończeniu A. Niesmiejjanow wyraził przekonanie, że nauka radziecka chlubnie spełni swe zadanie i zajmie pierwsze miejsce w światowym współzawodnictwie.

* * *

Centralny Urząd Statystyczny przy Radzie Ministrów ZSRR podaje, że Ministerstwo Przemysłu Chemicznego

ZSRR wykonało plan produkcji za r. 1952 w 102%. Wykonanie planu produkcji ważniejszych produktów chemicznych w stosunku do r. 1951 przedstawia się w sposób następujący:

soda kaustyczna	— 111%
„ kalcynowa	— 121%
nawozy sztuczne	— 108%
barwniki syntetyczne	— 108%
kauczuk syntetyczny	— 109%
papier	— 109%

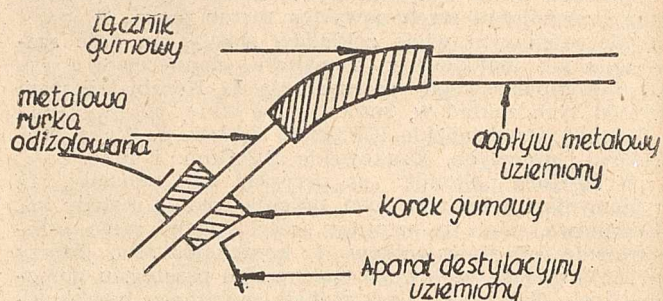
Produkcja maszyn i urządzeń dla przemysłu chemicznego wyniosła w porównaniu z produkcją z r. 1951 — 128%.

Szeroko zakrojone plany gospodarcze rozbudowy przemysłu w Chińskiej Republice Ludowej narzucają wysokie wymagania miejscowym szkołom wyższym. Jak podaje „Prawda“ w ciągu ostatnich trzech lat liczba wyższych zakładów naukowych wzrosła w Chinach ze 185 do 218. W zakładach tych pobiera naukę 220 000 studentów, tj. o 69% więcej niż w r. 1946.

W NRD zatwierdzono nowy program studiów chemicznych. Studia te zostały przedłużone do okresu 5 lat (10 semestrów). Są one dostępne na uniwersytetach w Berlinie, Greisswald, Halle, Jena, w Lipsku i w Rostock lub też na Wyższej Szkole Technicznej w Dreźnie. Na tej ostatniej można uzyskać specjalizację w zakresie farbiarstwa, włókiennictwa, papiernictwa, elektrochemii i chemii koloidów. Na poszczególnych latach studiów przewidziane są egzaminy przejściowe. Po wykonaniu pracy dyplomowej z zakresu wybranej specjalności absolwenci składają będą państwowy egzamin końcowy.

Ciecz przelewana z naczynia do naczynia może ulegać elektryzacji przez wzajemne tarcie o siebie cząstek. W jeszcze znaczniejszym nawet stopniu występują elektryczne ładunki statyczne, które powstają skutkiem odkształcenia mechanicznego, np. przy sączeniu cieczy. Mechanizmowi powstawania ładunków elektryczności statycznej warto poświęcić uwagę specjalnie przy pracy z łatwopalnymi rozpuszczalnikami. Np. pracownik stojąc na ziemi przelewa za pomocą metalowego lejka ciecz z trzymanego w ręku metalowego zbiornika do pyreksowego słoja umieszczonego również na ziemi, lub sączy tę ciecz przez lejek Büchnera ze stali nierdzewnej. Zbiornik, pracownik i ziemia tworzą jedną okładkę kondensatora; lejek i płyn w naczyniu — drugą; pyreks stanowi dielektryk. Zbiornik, pracownik i ziemia będą się ładować np. ujemnie, podczas gdy lejek i ciecz w naczyniu — dodatnio. Mamy tu wybitny przykład butelki lejdejskiej. Jeśli do okładki kondensatora odizolowanej od ziemi zbliżyć w stopniu dostatecznym drugą jego okładkę, iskra przeskoczy między nimi — kondensator rozładuje się. Przy palnych cieczach powstaje w ten sposób „samorzutne“ zapalenie się par, o ile wyładowanie kondensatora nastąpi w ich zasięgu. Bez zmiany chemicznych i fizycznych własności cieczy nie można oczywiście zapobiec powstawaniu ładunków elektrostatycznych. Można jednak zabezpieczyć się przed osiąganiem przez nie wysokiej wartości potencjału przez uziemienie obu okładek kondensatora. Ładunki będą się wówczas neutralizować wzajemnie. Trudność polega jedynie na bezbłędnym stwierdzeniu istnienia odizolowanej okładki. Przytaczany jest następujący wypadek z praktyki. Stojący na ziemi pracownik przelewał z metalowego naczynia trzymanego w ręku łatwopalny rozpuszczalnik do wiadra również metalowego stojącego także bezpośrednio na ziemi. Jakkolwiek wydawałoby się to niemożliwe — operacja ta wywołała jednak zapalenie się par rozpuszczalnika. Okazało się, że pracownik miał na sobie buty na gumowej podeszwie w dobrym stanie, które kompletnie izolowały go od ziemi. Specjalną uwagę należy zwracać na aparaturę, np. destylacyjną, do której cieczy tego rodzaju doprowadzane są za pomocą rur. Ciecz krążąc w rurach elektryzuje się. O ile rury są metalowe i należy je uziemić — ładunki elektrostatyczne natychmiast się neutralizują.

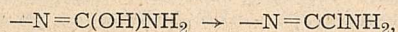
Jednak nawet najkrótsza część przewodu nie powinna być odizolowana. Zwłaszcza bacznie należy na łączenie rur, jak to wskazuje podany schemat:



Metalowa rurka między gumowym łącznikiem a aparatem destylacyjnym jest odizolowana i ładuje się. Jeśli napięcie będzie wystarczające, wewnątrz aparatu powstanie iskra i pary zapalą się. Kompletnie zabezpieczenie aparatury osiągnąć można tylko w ten sposób, że przez całą długość odizolowanej rurki i przez łącznik gumowy przeprowadza się od wewnątrz drut metalowy złączony z jednej strony trwale mechanicznie i elektrycznie z metalowym dopływem cieczy, z drugiej — również mechanicznie i elektrycznie z aparatem destylacyjnym. Zarówno aparat destylacyjny jak i dopływ metalowy muszą być, każdy oddzielnie, należycie uziemione. Zewnętrzne uziemienie odizolowanej części przewodu nie daje rękojmi kompletnego bezpieczeństwa. Przy każdej nowej instalacji należy dokładnie sprawdzić, czy nie zachodzą warunki, w których powstać może odizolowana okładka kondensatora.

Dziennik „Prawda“ opierając się na prasie angielskiej analizuje oznaki kryzysu przejawiającego się w chemicznym przemyśle angielskim. W artykule ogłoszonym w czasopiśmie „Chemical Worker“ sekretarz generalny związku zawodowego chemików podaje, że w r. 1952 13,5% ogólnego stanu pracowników przemysłu okazało się w nadmiarze. Nastąpiło to skutkiem skrócenia godzin pracy w przemyśle mas plastycznych, nawozów sztucznych, kwasu siarkowego i in. We wrześniu 1952 miesięczna wartość eksportu produktów przemysłu chemicznego spadła do wartości 10,5 milionów funt. szt., podczas gdy w pierwszym kwartale tego roku — wynosiła jeszcze 13,5 mil. funt. szt. miesięcznie. Autorowi artykułu wydaje się, że perspektywy dla angielskiego przemysłu chemicznego na rok bieżący są groźniejsze niż w ciągu wszystkich ubiegłych lat ostatniego półwiecza. Względy taryfowe utrudniają chemiczny eksport angielski do strefy dolarowej, wobec czego jedynym wyjściem dla tego przemysłu byłoby przezwyciężenie wszelkich przeszkód politycznych i innych i rozszerzenie handlu ze wschodem.

Zwiększenie odporności tworzyw z chlorku poliwinylu można osiągnąć przez związanie wolnego kwasu solnego za pomocą odpowiednich substancji, np. soli metali. Ponieważ stabilizatory takie są często toksyczne, przeprowadzono szereg badań nad stosowaniem w tym celu pochodnych mocznika. Specjalnie cenny produkt otrzymano przez wprowadzenie do monofenylomocznika grupy epoksy. Związanie HCl może tu zachodzić w sposób dwójaki. Z jednej strony przez reakcję z enolową formą reszty mocznikowej wg schematu:



z drugiej — przez przekształcenie grupy epoksy w chlorohdyrenę. W porównaniu z solami metali stabilizator ten posiada tę zaletę, że obie grupy działające jako akceptory HCl absorbują zeń chlor tworząc związki organiczne. Inny nowy typ stabilizatorów otrzymano przez dodatek związków w rodzaju ftalanu benzalu do stosowanych już uprzednio stearynianów ołowiu, kadmu, wapnia i in. Ftalan benzalu nie wywiera co prawda bezpośrednio działania stabilizującego, zapobiega jednak mętnieniu tworzywa, które nawet przy walcowaniu pozostaje przezroczyste. Dalsze badania nad nowymi stabilizatorami są w toku.

PRZEGLĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII

OPRACOWANY PRZEZ

OŚRODEK DOKUMENTACJI PLACÓWEK NAUKOWO—BADAWCZYCH MPChEM

DODATEK DO „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO”

ROCZNIK IV

WARSZAWA, KWIECIEŃ 1953

NR 3

I. CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA

102 W 542.936.4:622.361

Kotielkow N. Z. (Kafiedra chemii Saratowskowskiego sielskochoziajstwiennowo instituta): **Własności odwadniające pewnych glin i skał**. „Degidratirujuszczije svojstva niekotorych glin i opok”. *Ž. prikl. chim.*, t. 24, Nr 6, czerw. 51, s. 576; B5; 7 str., 2 wykr., 7 tab., 11 poz. bibl. — Wykazano, iż stosowany jako katalizator do reakcji dehydratacji tlenek glinu można zastąpić przez gliny naturalne. Katalizatory takie b. dobrze regenerują się strumieniem powietrza w temp. 450°C.

103 W 532.72:545.84

Muller R. H., Clegg D. L. (New York University, New York): **Chromatografia na bibule. Współczynniki fizyczne i geometryczne**. „Paper chromatography. Physical and geometric factors”. *Anal. Chem.*, t. 23, Nr 3, marz. 51, s. 403; A4; 5 str., 2 rys., 1 wykr., 9 tab., 2 poz. bibl. — Zbadano wpływ szerokości i kształtu paska na szybkość dyfuzji cieczy.

104 G 541.183.02:532.6

Dyskusja nad podwójną warstwą elektryczną. „Discussion on the electrical double layer”. *Trans. Faraday Soc.*, t. 47, Nr 340, kwiec. 51, s. 403, B5; 5 str., 33 poz. bibl. — Streszczenie referatów oraz dyskusji ze zjazdu w Manchester w dniu 29.IX.1950 r. Struktura podwójnej warstwy elektrycznej na podstawie rozważań termodynamicznych i modelowych; podwójna warstwa elektryczna i równowaga adsorpcji; elektroforeza; elektrokinetyczne zachowanie się substancji włóknistych; potencjały na granicy faz.

105 W 535.324:541.123.33.011.3:545.82

Spicer W. M., Meyer L. H. (Georgia Institute of Technology Atlanta; Ga): **Analiza trójskładnikowych mieszanin ciekłych na podstawie pomiaru współczynnika refrakcji**. „Analysis of three-component liquid mixtures by refractive index alone”. *Anal. Chem.*, t. 23, Nr 4, kw. 51, s. 663; A4; 1,5 str., 3 wykr., 4 tab., 6 poz. bibl. — Zgodnie z regułą faz układ trójskładnikowy jednofazowy ma przy stałym ciśnieniu i temperaturze dwa stopnie swobody. Zamiast oznaczania dwóch różnych własności fizycznych zastosowano oznaczenie jednej własności (refrakcji), ale w dwu różnych temperaturach. Podano dane dla układów woda-aceton-n-butanol i woda-aceton-1, 4-dwuoksan. Dokładność oznaczenia + 2%.

106 G 541.124.7:547.211:542.973:546.74

Troesch A. (Univers. de Lyon): **Dysocjacja metanu w obecności katalizatora niklowego**. „La dissociation de méthane en présence d'un catalyseur en nickel”. *J. chim. phys. biol.*, t. 47, Nr 3-4, marz.-kw. 50, s. 274; A4; 12 str., 8 wykr., 8 tab., 28 poz. bibl. — Przypuszczenie, że istotnymi katalizatorami w syntezie Fischera są węgliki metali, nie potwierdza się. Badania nad dysocjacją metanu stwierdzają, iż metan nie reaguje z katalizatorem. Kataliza wiąże się ze zjawiskami adsorpcji na aktywnej powierzchni katalizatora.

107 W 532.13:541.123.21.03

Carr C., Riddik J. A. (Commercial Solvents Corp. Terre Haute, Ind.): **Fizyczne własności układu metanol-woda**. „Physical properties of methanol-water system”. *Industr. Engng. Chem.*, t. 43, Nr 3, marz. 51, s. 692; A4; 5 str., 10 tab., 22 poz. bibl. — Wyznaczono ciężar właściwy, kontrakcję i lepkość mieszanin metanol-woda, (o różnym składzie) w temp. od 25° do 40°C. Wyniki ujęto w postaci konwencjonalnych roboczych tabel własności fizycznych.

108 W

531.72:541.183

Calvet E.: **O efekcie termicznym, towarzyszącym adsorpcji: I. Zastosowanie do pomiarów powierzchni pyłów**. „Sur les effets thermiques accompagnant l'adsorption. I. Application à la mesure de la surface des poudres”. *C. r.*, Paris, tyg., t. 232, Nr 10, 5 marz. 51, s. 964; A4; 2 str., 1 wykr., 3 poz. bibl. — Stwierdzono, że na krzywej, wyrażającej zależność efektu cieplnego adsorpcji od temp., istnieje pewna nagle nieciągłość, odpowiadająca końcowemu momentowi powstawania warstwy monomolekularnej. W oparciu o to zjawisko opracowano nową, prostą metodę, służącą do pomiarów rzeczywistej powierzchni ciał sproszkowanych (bez potrzeby ich odgazowywania).

109 W

539.217:668.317

Nobel P. C.: **Wpływ kationów na żel żelatyny. II. Wpływ na pęcznienie**. „The influence of cations on the gelatin gel. II. The influence on swelling”. *Rec. Trav. chim. Pays Bas*, t. 70, Nr 9/10, wrzes. paźdz. 51, s. 720; B5; 4,5 str., 3 wykr., 1 tab., 3 poz. bibl. — Pomiar pęcznienia żelatyny w 1 n roztworach chlorków alkaliów i ziem alkalicznych w temperaturze 16—20°C. Metodyka pomiaru. Zależności pomiędzy pęcznieniem a przewodnictwem równoważnikowym kationu.

110 W

542.941.7/941.8:546.73.09:547.532

Minaczew H. M., Szujkin N. I., Roźdiestwienskaja I. D. (Instytut organiczeskiej chemii Ak. Nauk. SSSR): **Uwodornianie i odwodornianie węglowodorów w obecności katalizatorów kobaltowych o małej zawartości metalu**. „Gidrogenirowanie i odgidrogenirowanie uglewodorow w prisutstwie kobaltowych katalizatorow s malym sodierżaniem metalla”. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, t. 76, Nr 4, luty 51, s. 543; B5; 3,5 str., 2 tab., 3 rys., 8 poz. bibl. — Stwierdzono, że węgiel aktywny o niedużej zawartości drobno rozproszonego metalu (od 4 do 0,5%) może być z powodzeniem stosowany do uwodorniania benzenu do cykloheksanu, alkenów do alkanów i cyklenów do cyklanów. Stwierdzono, że drobno rozproszony kobalt osadzony na węglu aktywnym, zachowuje się analogicznie do niklu i wbrew opinii Sabatiera nie ustępuje mu pod względem aktywności katalitycznej.

111 W

66.097.3

Reitlinger O. (Newport, USA): **Podniesienie sprawności katalizatorów dla reakcji gazowych**. „Erhöhung des Wirkungsgrades von Katalysatoren für Gasreaktionen”. *Chemie-Ing.-Techn.*, t. 24, Nr 1, stycz. 52, s. 1; A4; 3 str., 3 tabl., 4 poz. bibl. — Opisano metodę przygotowywania katalizatora o zwiększonej powierzchni czynnej. Opory przy przepływie gazu nie zostają przy tym zwiększone. Sposób polega na naniesieniu substancji katalitycznej, w postaci proszku na impregnowane ziarna bez dodatku środków wiążących i bez stosowania ciśnienia mechanicznego. Katalizatory takie są odporne na wytrząsy. Podano 6 przykładów z próbami porównawczymi w technicznie ważnych procesach, które wykazują wielokrotnie zwiększone wydajności.

II. CHEMIA NIEORGANICZNA

112

546.56-86

Korszunow I. A., Malugina N. I. (Nauczno-issledowatelskij institut chimii pri Gorkowskom Gosudarstwiennom uniwersitetie). **Związek kompleksowy jednowartościowych miedzi z rodankiem**. „Kompleks odnowalenoj miedi s rodanidom”. *Ž. obščz. Chim.*, Moskwa-Leningrad, mies., t. 20, Nr 8, sierp. 50, s. 1399; B5; 4,5 str., 3 wykr., 2 tab., 3 poz. bibl. — Dowiedziono, że dwuwartościowe jony miedzi w obecności rodanku amonu redukują się do jednowartościowych i znaleziono liczbę koordynacyjną kompleksowego związku jednowartościowej miedzi z CNS.

113

535.4:537.531:669.15.24

Moreau J., Benard J.: **Badanie selektywnego utleniania stopów żelazo-nikiel za pomocą dyfrakcji promieni.** „Etude de l'oxydation sélective des alliages fer-nickel par la diffraction des rayons X”. C. r., Paris, tyg., t. 232, Nr 20, maj 51, s. 1842; A4; 2 str., 1 wykr., 5 poz. bibl. — Chemiczne metody oznaczania stopnia utlenienia stopów żelazo-nikiel wymagały stosunkowo dużej powierzchni próbki. Obecnie podano metodę, pozwalającą badać b. małe powierzchnie (rzędu mikronów) za pomocą promieni X, mierząc parametry krystalograficzne roztworu stałego Fe-Ni o strukturze γ .

114

546.13/15

Brusset H., Kikindai T.: **O elektrododatnim charakterze chlorowców.** „Sur le caractère positif des halogènes”. C. r., Paris, tyg., t. 232, Nr 20, 16 maj 51, s. 1840; A4; 2 str., 2 poz. bibl. — W dalszym ciągu badań (C. r., 232, 1110/1951) nad elektrododatnim charakterem chlorowców udowodniono wymianę jonu H^+ na jony Br^+ i J^+ w reakcji działania bromu (jodu) na azotan srebra: $J_2 + AgNO_3 = AgJ + JNO_3$. Podano sposób przygotowania azotanów chlorowców. Przeprowadzono również próby z siarczanami chlorowców.

115

532.73:546.76

Durbin Ja. W., Markiewicz A. M. (Laboratorja nieorganicznej chemii Leningradzkiego ordina Lenina Gosudarstwiennowo uniwersiteta): **Szybkość rozpuszczania się i potencjał rozpuszczającego się chromu.** „Skorost rastworienija i potencjał rastworiajuszczewosia chroma”. Z. obszcz. Chim., t. 19, Nr 12, grudz. 49, s. 2131; B5, 17 str., 10 wykr., 5 tab., 10 poz. bibl. — Zmierzono szybkość rozpuszczania się i potencjał rozpuszczającego się chromu w kwasie solnym i siarkowym. Szybkość rozpuszczania się nie zależy od intensywności mieszania roztworu dla HCl do stężenia 8 n, dla H_2SO_4 zaś do stężenia 10 n. Potencjał rozpuszczającego się chromu w kwasach od 1n do 10 n mało zależy od stężenia i wynosi dla roztw. HCl — 0,59 $\pm$ 0,01 v zaś dla roztw. H_2SO_4 — 0,54 $\pm$ 0,01 v.

W 116

546.183.131/141:546.15.131/141

Fjałkow J. A. A., Kuźmienko A. A. (Institut obszczej i nieorganicznej chemii Akademii Nauk Ukrainy SSR, Laboratoria kompleksnych sojedinenij): **O reakcji między trójskładnikiem lub trójbromkiem fosforu a chlorem lub (odpowiednio) bromkiem jodu.** „O wzaimodiejstwi triechchloristowo ili triechbromistowo fosfora s chloristym ili, sootwietstwiennno s bromistym jodom. Z. obszcz. Chim. t. 19, Nr 9, wrzes. 49, s. 1645; B5; 7 str., 1 rys. 3 wykr., 5 tab., 6 poz. bibl. — Zbadano reakcję między PCl_3 i JCl. W układzie tym tworzy się związek zespolony PCl_2J . Analogiczny kompleks PBr_2J otrzymano w układzie PBr_3 — JBr. Stwierdzono wzajemny związek układów PCl_3 — J_2 i PCl_3 — JCl a także PBr_3 — J_2 i PBr_3 — JBr.

W 117

546.722.61

Cohn E. M., Hofer L. J.: **Sposób przejścia węgla żelaza Fe_3C w cementyt.** „Mode of transition from hagg iron carbide to cementite”. J. Amer. chem. Soc., t. 72, Nr 10,

paźdz. 50, s. 4662; B 5, 2 str., 3 wykr. 1 tab., 9 poz. bibl. — Przejście Fe_3C w cementyt i wolny węgiel jest nieciągłym wytrącaniem, któremu prawdopodobnie nie towarzyszy występowanie związków przejściowych. W temperaturze 450° otrzymuje się cementyt i wolny węgiel, a poniżej 300°C Fe_3C łączy się z żelazem i powstaje tylko cementyt.

W 118

548.73:546.712.161

Griffel M., Stout J. W.: **Preparatyka pojedynczych kryształów fluorku manganu. Krystaliczna budowa na podstawie dyfrakcji promieni X. Punkt topnienia i gęstość.** „Preparation of single crystals of manganous fluoride. The crystal structure from X-ray diffraction. The melting point and density”. J. Amer. Chem. Soc., t. 72, Nr 10, paźdz. 50, s. 4351; B 5, 2 str., 1 tab., 19 poz. bibl. — Opisano preparatykę pojedynczych kryształów MnF_2 ze stopionego MnF_2 w atmosferze HF. Z pomiarów dyfrakcji promieni X obliczono gęstość. Punkt topnienia wynosi 929,5° $\pm$ 0,5°.

W 119

620.193:546.322.67:546.57-1

Lund V (Univers. of Copenhagen, Denmark): **Działanie korodujące roztworów cyjanku potasu i tlenu na srebro.** „The corrosion of silver potassium cyanide solutions and oxygen”. Acta chem. scand., Copenhagen, mies., t. 5, Nr 4, kwiec. 51, s. 555; B 5, 12,5 str., 1 rys., 8 wykr., 1 tab., 8 poz. bibl. — Opisano proces roztwarzania się srebra w roztworze cyjanku potasu, zawierającym tlen. Rozpatrzono wpływ temperatury, stężenia roztworu cyjanku potasu oraz ciśnienia tlenu na przebieg procesu.

W 120

541.123.31:546.766 32-85:546.321.41

Bogojawlenskij P. S. (Lwowski wietierinaryj inst. Kafiedra nieorganicz. chemii): **Politerma układu trójskładnikowego $K_2Cr_2O_7$ -KBr- H_2O .** „Politerma trojnoj sistiemy $K_2Cr_2O_7$ -KBr- H_2O ”. Z. obszcz. chim., t. 19, Nr 11, list. 49, s. 1987; B 5, 7 str., 3 wykr., 3 tabl., 4 poz. bibl. — Zbadano rozpuszczalność w układzie $K_2Cr_2O_7$ -KBr- H_2O od + 40°C do całkowitego zamarzania roztworów. Wykres układu ma 3 pola krystalizacji: lodu, $K_2Cr_2O_7$ i KCl. Indywidualna rozpuszczalność $K_2Cr_2O_7$ zmniejsza się w trójskładnikowych roztworach układu. Wysalające działanie w stosunku do $K_2Cr_2O_7$ zwiększa się od KNO_3 przez KCl do KBr.

G 121

669.3:542.943:621.795

Bouillon F. (Université Libre de Bruxelles): **O utlenianiu miedzi i jej stopów. III. Wpływ mikrostruktury na utlenianie czystej miedzi.** „Sur l'oxydation du cuivre et de ses alliages. III. Influence de la microstructure sur l'oxydation du cuivre pur”. Bull. Soc. Chim., Belg., Bruxelles, dwumies., t. 61, Nr 1—2, stycz.-luty 52, s. 3; B5, 6 str., 5 mikrogr., 6 radiogr., 1 tabl., 7 poz. bibl. — Wyniki prac poprzednich uzupełniono danymi o wpływie sposobu polerowania powierzchni i struktury krystalicznej metalu. Polerowanie mechaniczne daje warstwę tlenku jednorodną, lecz złuszczałą się łatwo. Warstwa tlenku wykazuje strukturę krystaliczną niezależnie od struktury metalu.



Niniejszy Przegląd Dokumentacyjny zawiera jedynie część analiz dokumentacyjnych publikacji z zakresu chemii. Pełna dokumentacja ukazuje się w postaci **kart dokumentacyjnych** wydawanych przez Centralny Instytut Dokumentacji Naukowo-Technicznej (Warszawa — Al. Niepodległości 188). CIDNT przyjmuje prenumeratę kart dokumentacyjnych, która może obejmować zarówno całą dokumentację naukowo-techniczną, jak i oddzielne jej działy lub poszczególne zagadnienia i tematy techniczne. CIDNT wykonuje (za zwrotem kosztów) fotokopie i mikrofilmy publikacji objętych zarówno przeglądem dokumentacyjnym jak i kartami dokumentacyjnymi.

Publikacje oznaczone przy kolejnym numerze przez „W” znajdują się w bibliotece Instytutów MPChem. Dział Dokumentacji — Warszawa, ul. Łączności 8, oznaczone przez „G” — w bibliotece Instytutu Chemii Nieorganicznej w Gliwicach, ul. Sowińskiego 11.

CZYTAJCIE

PROPAGUJCIE

GŁOS PRACY

O R G A N C. R. Z. Z.

GŁOS PRACY JEST TOWARZYSZEM ROBOTNIKA, TECHNIKA, INŻYNIERA W ICH CODZIENNEJ WALCE O NOWE, POSTĘPOWE METODY TECHNIKI I ORGANIZACJI PRACY, O ZWIĘKSZENIE WYDAJNOŚCI PRACY, O PEŁNĄ, TERMINOWĄ REALIZACJĘ PLANU SZEŚCIOLETNIEGO.

GŁOS PRACY POWINIEN BYĆ W KAŻDEJ ŚWIETLICY, W KAŻDYM DOMU TECHNIKA, WE WSZYSTKICH CZYTELNIACH CZASOPISM.

GŁOS PRACY MOŻNA PRENUMEROWAĆ U KOLPORTERA FABRYCZNEGO.

„WIADOMOŚCI CHEMICZNE“

miesięcznik wydawany przez Polskie Towarzystwo Chemiczne
zamieszcza:

Artykuły i referaty mające na celu informowanie ogółu chemików o postępach i aktualnych zagadnieniach we wszystkich działach chemii.

Krótkie notatki o najciekawszych odkryciach.

Informacje o najnowszych wydawnictwach chemicznych.

Wiadomości z życia Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Prenumerata roczna wynosi 36 zł, cena pojedynczego numeru 4 zł.

Adres Redakcji i Administracji:

Wrocław, ul. Szewska Nr. 38/39

Konto PKO Wrocław VIII—11431/113

Konto NBP Oddz. II Wrocław 370/113/1021

KAŻDY CHEMIK POWINIEN ZAABONOWAĆ „WIADOMOŚCI CHEMICZNE“
Członkowie Polskiego Towarzystwa Chemicznego otrzymują czasopismo bezpłatnie.

KONKURS NA RECENZJĘ KSIĄŻKI TECHNICZNEJ

W walce o nową, przyspieszającą postęp książkę techniczną — twórcza krytyka w formie recenzji dopomaga, ułatwia, udoskonala pracę autora i wydawcy oraz zwiększa czytelnictwo piśmiennictwa technicznego.

Zarówno w samej książce, jak w jej ocenie powinny być uwzględnione przede wszystkim: najnowsze zdobycze polskiej myśli technicznej naszych uczonych, racjonalizatorów, wynalazców, nowatorów, olbrzymie osiągnięcia przodującej nauki i techniki radzieckiej rewolucjonizującej metody pracy ludzkiej, dorobek techniczny krajów demokracji ludowej, krytycznie ocenione prace z dziedziny techniki w innych krajach oraz powiązanie treści i ujęcia z praktyką ze szczególnym uwzględnieniem potrzeb czytelnika — robotnika.

Dotychczasowy stan recenzji omawiających krytycznie wydawaną w Polsce książkę techniczną nie jest zadowalający zarówno pod względem ilościowym jak i jakościowym.

Dążąc do pobudzenia ruchu recenzyjnego i wzmocnienia pracy twórczej w tym zakresie Państwowe Wydawnictwa Techniczne (PWT) ogłaszają konkurs na najlepsze recenzje książek technicznych wydanych przez PWT.

WARUNKI KONKURSU

1. Recenzja powinna dotyczyć wydanej przez PWT książki, oryginalnej lub tłumaczonej, z wyłączeniem instrukcyj oraz prac badawczych instytutów naukowo-badawczych.
 2. Przedmiotem konkursu są podpisane recenzje, opublikowane w czasopismach wydanych za rok 1953, mianowicie:
 - 2.1. w czasopismach technicznych wydawanych przez Naczelną Organizację Techniczną (NOT) i PWT — wszystkie wydrukowane recenzje, bez specjalnych zgłoszeń,
 - 2.2. w innych czasopismach — po zgłoszeniu do PWT egzemplarza czasopisma z wydrukowaną recenzją, z zaznaczeniem na egzemplarzu: „Konkurs na recenzję“.
 3. Przy ocenie recenzji brane będą pod uwagę przede wszystkim następujące kryteria:
 - 3.1. twórcza krytyka i ocena treści recenzowanej książki, a w szczególności następujących jej cech:
 - 3.1.1. walory ideologiczne
 - 3.1.2. przydatność i aktualność tematu dla potrzeb gospodarki narodowej,
 - 3.1.3. oryginalność ujęcia i opracowania tematu,
 - 3.1.4. poprawność opracowania tematu (zgodność ze współczesną nauką, jasność ujęcia i wyczerpanie, układ itd.)
 - 3.1.5. dostosowanie ujęcia tematu do poziomu czytelnika, dla którego przeznaczono książkę, ze szczególnym uwzględnieniem potrzeb robotnika,
 - 3.1.6. poprawność słownictwa technicznego,
 - 3.1.7. poprawność językowa,
 - 3.1.8. celowość, trafność i poprawność zilustrowania treści rysunkami, fotografiami, wykresami,
 - 3.2. twórcza krytyka i ocena wykonania edytorskiego recenzowanej książki, a w szczególności następujących elementów:
 - 3.2.1. układ typograficzny,
 - 3.2.2. szata zewnętrzna,
 - 3.2.3. poprawność wykonania technicznego,
 - 3.3. poprawność opracowania recenzji,
 - 3.4. okres czasu, jaki dzieli ukazanie się książki od ogłoszenia recenzji.
 4. W skład Sądu Konkursowego wchodzi przedstawiciele: Naczelnej Organizacji Technicznej, Centralnego Instytutu Dokumentacji Naukowo-Technicznej, Państwowych Wydawnictw Technicznych.
 5. Wyniki konkursu ogłoszone będą do dnia 30 czerwca 1954 r.
 6. Autorom najlepszych recenzji zostaną przyznane następujące nagrody:

— nagroda pierwsza	zł 2 000
— dwie nagrody drugie po	„ 1 500
— trzy nagrody trzecie po	„ 1 000
 7. Jeśli na podstawie oceny Sądu Konkursowego zajdzie potrzeba podziału każdej z przewidzianych nagród albo zmniejszenia ogólnej liczby nagród, to Państwowe Wydawnictwa Techniczne zastrzegają sobie prawo dokonania takiej zmiany.
- Wszelkich dodatkowych wyjaśnień dotyczących konkursu udziela Dział Informacji i Propagandy PWT, Warszawa, ul. Mazowiecka 2/4 tel. 749-92 do 98.