

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK X (33)

NR 9

WRZESIEŃ 1954

Treść

	Str.		Str.
K. Akerman i P. Hoffman — Aktualne zadania technologiczne i badawcze w przemyśle kwasu siarkowego i nawozów fosforowych	433	P. Hoffman, J. Dankiewicz, E. Skořuda i R. Pawłęty — Granulacja superfosfatu	471
K. Akerman i P. Hoffman — Produkcja i zużycie siarki na świecie	438	E. Kowalska — Kinetyka utleniania piryty krajowego	474
H. Birecka i K. Boratyński — Racjonalny asortyment nawozów fosforowych dla gleb polskich	446	J. Kapczyński — Fluidyzacyjne spalanie markazytu na skalę póltechniczną	479
W. Kemula — Metoda chromatopolarograficzna i jej zastosowanie	453	S. Żurkowski — Stężenie SO_2 w gazach pieca obrotowego przy rozkładzie anhydrytu	481
W. Trzebiatowski, J. Berek i J. Niemiec — Wysokotemperaturowe piece laboratoryjne	458	W. Kowalski i S. Sierociński — Usuwanie kwasu siarkowego z gazów kominowych fabryk kwasu siarkowego	491
K. Akerman, J. Dankiewicz, M. Dankiewicz, E. Gryglik, Z. Pletti i K. Przyłęcka — Wykorzystanie fosforytów krajowych do produkcji termofosfatów	460	U. Glabisz — Miareczkowa metoda oznaczania siarki w pirytach i wypałkach	493
K. Akerman, K. Lasiewicz i H. Zawadzka — Uwagi o rozpuszczalności termofosfatu magnezowego w roztworach kwasu cytrynowego i cytrynianu amonu	465	H. Borman i M. Haber — Z doświadczeń bilansowania urządzeń do produkcji chemicznej	494
		ZE SWIATA	498
		KRONIKA	499
		PRZEGLĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII	



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

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

	стр.
К. Акерман и П. Гофман — Актуальные технологические и научно-исследовательские проблемы в промышленности серной кислоты и фосфорных удобрений	433
К. Акерман и П. Гофман — Мировая продукция и мировое использование серы	438
Е. Бирецкая и К. Боратынский — Рациональный ассортимент фосфорных удобрений для польских почв	446
В. Кемуля — Хроматополярографический метод и его применение	453
В. Тжебятковский, И. Бэрэк и И. Немец — Высокотемпературные лабораторные печи	458
К. Акерман, Г. Данкевич, М. Данкевич, Е. Григлик, С. Плетти и К. Пшилэнцкая — Использование местных фосфоритов к продукции термофосфатов	460
К. Акерман, К. Лясевич и Г. Завадзка — К вопросу растворимости магнезиевого термофосфата в растворах лимонной кислоты и ее аммониевой соли	465
П. Гофман, Г. Данкевич, Е. Сколуда и Р. Павленты — Грануляция суперфосфата	471
Е. Ковальская — Кинетика окисления местного колчедана	474
Г. Капчинский — Обжиг марказита в кипящем слое в полутехническом масштабе	479
С. Жураковский — Концентрация SO ₂ в газах вращающейся печи во время распада ангидрита	481
В. Ковальский и С. Сероцинский — Удаление серной кислоты из отходящих газов на заводах серной кислоты	491
У. Глябиш — Титриметрический метод определения серы в колчеданах и в колчеданном огарке	493
Г. Борман и М. Хабер — Об опытах по балансам установок для химической продукции	494
ЗА РУБЕЖОМ	498
ХРОНИКА	499

БИБЛИОГРАФИЯ

Actual Technological and Research Problems in Sulphuric Acid and Phosphorous Fertilizer Industries — by K. Akerman and P. Hoffmann	433
World Production and Consumption of Sulphur — by K. Akerman and P. Hoffmann	438
Rational Assortment of Phosphorous Fertilizers for Polish Soils — by H. Birecka and K. Boratyński	446
Chromato-Polarographic Method and Its Application — by W. Kemula	543
High Temperature Laboratory Furnaces — by W. Trzebiatowski, J. Berek i J. Niemiec	458
Exploitation of Polish Phosphorites in the Manufacture of Thermophosphates — by K. Akerman, J. Dankiewicz, M. Dankiewicz, E. Gryglik, Z. Pletti and K. Przyłęcka	460
Observations Concerning the Solubility of Magnesium Thermophosphate in Solutions of Citric Acid and Ammonium Citrate by K. Akerman, K. Lasiewicz and H. Zawadzka	465
Granulation of Superphosphate — by P. Hoffmann, J. Dankiewicz, E. Skoluda and R. Pawlęty	471
Kinetics of Oxidation of Polish Pyrite — by E. Kowalska	474
Burning Marcasite in Fluidized Bed on a Pilot Plant Scale — J. Kapczyński	479
Concentration of SO ₂ in Gases of Rotary Furnace During Anhydrite Decomposition — by St. Zurakowski	481
Removal of Sulphuric Acid from Flue Gases in Sulphuric Acid Plants — by W. Kowalski and S. Sierociński	491
Titrimetric Method of Determination of Sulphur in Pyrites — by M. Glabisz	493
From the Experience of Balancing Apparatus for Chemical Production — by H. Borman and M. Haber	494
FROM THE WORLD	498
CHRONICLE	499

BIBLIOGRAPHY

WARUNKI PRENUMERATY

Prenumerata normalna	
Kwartalna	27,—
Półroczna	54,—
Roczna	108,—

Zgłoszenia przyjmują wyłącznie urzędy pocztowe oraz listonosze miejsc i miejsc. Termin zgłaszania prenumeraty upływa z dniem 10 każdego miesiąca poprzedzającego okres prenumeraty.

Pojedyncze zeszyty „Przemysłu Chemicznego” można nabywać jedynie w Wydziale Zbytu Czasopism Technicznych NOT W-wa, Czackiego 3/5. Zakupu można dokonać osobiście względnie przesyłką pocztową po uprzednim wpłaceniu należności (za zeszyt i koszty przesyłki) na konto PKO W-wa, 1-21338/113. z wyszczególnieniem opłaconych zeszytów. Cena pojedynczego numeru zł. 9,— porto zł. 0,45.

Prenumerata ulgowa

(1/2 ceny prenum. norm.)

Z prenumeraty ulgowej mogą korzystać członkowie stowarzyszeń technicznych NOT, członkowie klubów racjonalizacji i techniki oraz studenci szkół wyższych. Zgłoszenia (tylko zbiorowe) przez oddziały wojewódzkie NOT oraz koła naukowe studentów przyjmuje PPK „Ruch”, W-wa ul. Srebrna 12 Centralna Ekspedycja, po uprzednim wpłaceniu należności na konto PKO Nr 1-14000/110.

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, inż. Zieliński Wacław, inż. Głowacka Maria, inż. Szatański Bolesław

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

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

Aktualne zadania technologiczne i badawcze w przemyśle kwasu siarkowego i nawozów fosforowych

K. Akerman i P. Hoffman

661.25:631.85:661.632

Instytut Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych

Omówiono szczegółowo zadania w dziedzinie produkcji kwasu siarkowego i nawozów fosforowych w oparciu głównie o surowce krajowe. Podano możliwości wykorzystania w najbliższym czasie koncentratów siarkowych oraz zmiany konstrukcji pieców do spalania siarki w fabrykach kwasu siarkowego. Podkreślono niedociągnięcia w dotychczasowej pracy zakładów produkujących kwas siarkowy i podano pewne wytyczne ich poprawy. Zwrócono uwagę na oszczędną gospodarkę kwasem azotowym i obniżkę kosztów własnych produkcji. Zwrócono uwagę na podniesienie jakości superfosfatu i modernizację jego produkcji. Omówiono bliżej wykorzystanie krajowych złóż fosforytów niskoprocentowych głównie przez przerób na termofosfat. Szerzej omówiono również produkcję superfosfatu granulowanego jako kluczowe zagadnienie mające na celu zmniejszenie deficytu P_2O_5 . Omówiono również produkcję supertomasyny.

Подробно рассмотрены проблемы продукции серной кислоты и фосфорных удобрений на базе местного сырья. Изложены возможности использования в недалеком будущем концентратов серы на заводах серной кислоты и применения новой конструкции печей для обжига серы. Рассмотрены недостатки работы заводов серной кислоты до нынешнего времени. Обращено внимание на экономику азотной кислоты и обнижение себестоимости продукции и также на улучшение условий работы на заводах серной кислоты. Обращено внимание на повышение качества суперфосфата и модернизацию его продукции. Рассмотрено использование местных залежей низкопроцентных фосфоритов главным образом переработкой на термофосфат. Рассмотрена продукция гранулированного суперфосфата, которая является основной проблемой дефицита P_2O_5 . Изложена также продукция „супертомасины”.

The problem of manufacturing sulphuric acid and phosphorous fertilizers chiefly from indigenous raw materials have been discussed in detail. The possibility of exploiting sulphur concentrates and of the change of furnace design in sulphuric acid plants has been outlined. The faults in actual work of sulphuric acid plants have been analysed and some directions to improve the production conditions have been given. Attention has been paid to the economic use of nitric acid and to diminishing production costs. The improved quality of superphosphate and the modification of production of this fertilizer have been underlined. Exploitation of Polish low-percentage phosphorites, especially by obtaining thermophosphate has been discussed. The production of granulated superphosphate, as a key-problem leading to diminish P_2O_5 deficiency, has been widely described. The production of calcinated phosphate has been also discussed.

Podstawowym prawem socjalizmu jest zabezpieczenie maksymalnego zaspokojenia stale rosnących materialnych i kulturalnych potrzeb całego społeczeństwa przez stały wzrost produkcji na bazie coraz wyższej techniki.

Istotą planowej socjalistycznej gospodarki jest harmonijny i równomierny rozwój wszystkich przejawów życia gospodarczego narodu. Zachwianie tej równowagi na jednym odcinku wpływa hamująco na wzrost stopy życiowej społeczeństwa, poprawę bytu szerokich mas — zasadniczego celu socjalizmu.

Kolosalne zniszczenia wojenne jak i spuścizna kapitalistycznej gospodarki wymagały w pierwszym okresie budowy fundamentów nowego ustroju odbudowy i rozbudowy bazy produkcyjnej środków produkcji. Nastąpiły przy tym pewne zaniedbania i opóźnienie w rozwoju rolnictwa.

Ta dysproporcja między przemysłem a rolnictwem, która zagrażała wzrostowi tempa rozwoju naszej gospodarki i podniesieniu stopy życiowej, była tematem dyskusji IX Plenum KC PZPR i II Zjazdu PZPR. Historyczne uchwały IX Plenum oraz II Zjazdu, które wytyczyły kierunki rozwojowe naszego życia gospodarczego gwarantujące szybkie zlikwidowanie tych dysproporcji i przyspieszenie wzrostu dobrobytu społeczeństwa, zapoczątkowały nowy okres w życiu narodu i budowie socjalistycznej Ojczyzny.

Drogi do tego celu prowadzą przez intensyfikację rolnictwa, pełne wykorzystanie istniejącego potencjału produkcyjnego przemysłu, rozwój krajowej bazy surowcowej, dalszy rozwój przemysłu ze szczególnym uwzględnieniem artykułów szerokiego spożycia. Bardzo poważne zadania nałożyły uchwa-

ły II Zjazdu na przemysł chemiczny. Na czoło tych zadań wysuwa się przede wszystkim problem zwiększenia dostaw dla rolnictwa nawozów zarówno azotowych jak i fosforowych.

„O ile do produkcji nawozów azotowych posiadamy wszystko potrzebne w kraju, to jeżeli chodzi o produkcję nawozów fosforowych byliśmy dotychczas limitowani ograniczoną możliwością importu zagranicznych fosforytów” (z ref. tow. Minca).

„Jednakże odkrycia naszych geologów wskazują, że mamy w kraju wymagające jeszcze szczegółowego zbadania poważne zapasy surowców, nadających się do produkcji nawozów fosforowych. W oparciu o współpracę polskich geologów i chemików powinniśmy rozwinąć przemysł nawozów fosforowych”. (z ref. tow. Bieruta).

„Wprawdzie fosforyty te są niskoprocentowe, ale przeprowadzane badania wykazały, że przez płukanie, przesiewanie i ewentualnie dodatkową flotację można znacznie podwyższyć w nich zawartość czystego składnika i wykorzystać je bądź do przerobu na mączkę fosforytową, bądź też z dodatkiem apatytów lub fosforytów wysokoprocentowych do produkcji termofosfatów bezsodowych — nawozów o równorzędnych do obecnie produkowanych nawozów fosforowych własnościach, a nie wymagających zużycia deficytowych surowców, jak soda i kwas siarkowy” (z ref. tow. Minca).

„Dla realizacji tego programu konieczne jest szybkie zakończenie badań geologicznych oraz prac nad metodami wzbogacania fosforytów i produkcji termofosfatów. Jest to program bardzo poważny i trudny, ale zadania podniesienia rolnictwa wymagają od nas bezwzględnie koncentracji sił na tym odcinku” (z ref. tow. Minca).

„Należy zwrócić uwagę na poważne zwiększenie produkcji granulowanych nawozów fosforowych, co znacznie zwiększy efektywność ich wykorzystania i znacznie zmniejszy ich deficyt” (z ref. tow. Bieruta).

„Mówiąc o rozwoju krajowej bazy surowcowej należy podkreślić fakt poważnego osiągnięcia geologii polskiej w postaci odkrycia znacznych zasobów siarki rodzimej. Odkrycie to posiada poważne znaczenie, dlatego zadanie na lata 54—55 obejmuje nie tylko dokładne rozpoznanie złóż i przygotowanie do budowy kopalni, ale i rozpoczęcie wstępnej eksploatacji” (z ref. tow. Minca).

Wyżej przytoczone wypowiedzi tow. Bieruta i tow. Minca zupełnie jasno precyzują zadania produkcyjne i badawcze stawiane przez Partię i Rząd przed przemysłem kwasu siarkowego i nawozów fosforowych. Wytyczenie dróg realizacji tych zadań mamy bardzo ułatwione, gdyż możemy korzystać z doświadczeń i osiągnięć Związku Radzieckiego. Ostatnio w radzieckiej prasie technicznej ukazały się artykuły programowe dotyczące rozwoju przemysłu chemicznego, a szczególnie przemysłu nawozów fosforowych w Związku Radzieckim, wskazujące kierunki i możliwości realizacji Uchwał XIX Zjazdu KPZR i wrześniowego plenum KC KPZR. Są to artykuły W. W. Oficerowa w czasopiśmie „Chimicheskaja Promyshlennost” i K. M. Malina w czasopiśmie „Żurnal Prikladnoj Chimi”.

Rabunkowa gospodarka okupanta, jak i działania wojenne postawiły nas wobec faktu kompletnego zniszczenia zacoфанego technicznie kapitalistycznego przemysłu. W roku 1945 nie mieliśmy ani jednej fabryki kwasu siarkowego nadającej się do uruchomienia. O tempie odbudowy świadczy najlepiej fakt, że już w roku 1946 produkcja kwasu siarkowego osiągnęła 63,2% produkcji z roku 1938, a w roku 1949 (pierwszym roku planu sześcioletniego) wyniosła 140% tej produkcji. Produkcja zaś w roku 1955 osiągnie 345% w stosunku do roku 1938. Tak szybki wzrost produkcji kwasu siarkowego stał się możliwy dzięki pomocy radzieckiej.

Czołowi radzieccy technicy przekazali nam swoje osiągnięcia w dziedzinie intensyfikacji poszczególnych agregatów produkcyjnych, nowych intensywnych metod pracy, swoje doświadczenia w zakresie projektowania tworzyw i rozwiązań konstrukcyjnych. Radzieckie biura projektowe wykonywały dla naszego przemysłu wiele kompletnych dokumentacji. Otrzymaliśmy gotowe urządzenia a niejednokrotnie całe fabryki. Pomoc ta objęła w bardzo szerokim zakresie nasz przemysł kwasu siarkowego i nawozów fosforowych.

Mimo tak znacznego wzrostu produkcji kwasu siarkowego produkt ten jest jeszcze stale deficytowy, wzrost jego produkcji nie nadąży za wzrostem zapotrzebowania, w związku z silnym rozwojem całego naszego przemysłu.

Stale rosnące zapotrzebowanie na nawozy (zarówno siarczan amonu jak i superfosfat) w wyniku kolektywizacji gospodarstw i intensyfikacji produkcji rolnej, pomyślnie rozwijający się przemysł włókien sztucznych, przemysł metalurgiczny, przemysł syntezy organicznej, przemysł soli mineralnych wymagają coraz większych ilości kwasu siarkowego.

Odpowiedni wzrost produkcji tego podstawowego półproduktu był limitowany koniecznością importu zagranicznych surowców siarkonośnych. Sytuację tę w znacznym stopniu łagodził fakt wybudowania i uruchomienia w Polsce fabryki kwasu siarkowego w oparciu o anhydryt w Wizowie na podstawie projektów i technologii opracowanej przez inżynierów polskich.

Jednak nasze zakłady pracujące na pirycie posiadają jeszcze duże rezerwy produkcyjne w świetle osiągnięć przodujących fabryk radzieckich.

Potencjał produkcyjny fabryk superfosfatu wykorzystany jest w chwili obecnej tylko w około 50% (w stosunku do zdol-

ności produkcyjnych określonych przez ekspertyzę radziecką) mimo bardzo poważnego deficytu nawozów fosforowych.

Wzrost produkcji nawozów fosforowych ograniczony jest koniecznością importu fosforytu.

Odkrycie w Polsce złóż siarki oraz złóż piritów stwarza perspektywę rozwojową dla przemysłu kwasu siarkowego.

Bazą surowcową dla przemysłu nawozów fosforowych muszą stać się fosforyty krajowe, które mimo że nie są bogate w fosfor jednak występują w pokaźnych ilościach.

Wykorzystanie tych surowców i rozbudowanie na ich bazie silnego przemysłu kwasu siarkowego i nawozów fosforowych wymaga zjednoczenia wysiłku wszystkich polskich specjalistów w tej dziedzinie zarówno technologów jak i naukowców.

Kwas siarkowy

W związku z odkryciem w kraju złóż siarki dających w perspektywie możliwości rozwojowe przemysłu kwasu siarkowego, zadania technologiczne i badawcze w tej dziedzinie należy podzielić na trzy okresy:

Okres I przygotowawczy

Okres II możliwie jaknajpełniejszego wykorzystania potencjału produkcyjnego istniejących zakładów przez spalanie koncentratów siarkowych obok piritów.

Okres III budowa nowych zakładów na czystej siarce.

Na czoło zadań na najbliższą przyszłość wysuwają się zagadnienia przygotowania fabryk kwasu siarkowego do przejścia na intensywne procesy technologiczne oraz opracowanie metod odbudowy i koncentracji rud siarkowych oraz rafinacji siarki.

Mimo poważnych osiągnięć w dziedzinie intensyfikacji produkcji kwasu siarkowego pozostaje w tej dziedzinie wiele do zrobienia. Uzyskiwane wskaźniki wydajności poszczególnych agregatów dalekie są jeszcze do uzyskiwanych przez przodujące zakłady Związku Radzieckiego.

W świetle osiągnięć radzieckich w fabrykach naszych istnieją jeszcze olbrzymie rezerwy produkcyjne, których ujawnienie i wykorzystanie w świetle uchwał II Zjazdu musi stać się naczelnym zadaniem polskich technologów i naukowców.

Poważne zaniedbania na odcinku zużycia surowców wynikają z niedostatecznego przestrzegania reżimu technologicznego i niedoceniania znaczenia kontroli technicznej, a przede wszystkim z niewłaściwej gospodarki surowcowej.

Stosowanie przypadkowych surowców o różnej zawartości siarki jak i różnej granulacji utrudnia w bardzo znacznym stopniu pracę, pociąga za sobą nie tylko przekroczenie norm zużycia piritów, lecz także wpływa destrukcyjnie na pracę systemu pociągając za sobą przekroczenia w zużyciu kwasu azotowego, uniemożliwiając głęboką intensyfikację zarówno piecowi jak i systemów produkcyjnych.

Zagadnienie poprawy jakości i utrzymania w normach surowców siarkonośnych w związku z intensyfikacją piecowi, a szczególnie systemów kwasowych, nabiera specjalnej wagi i musi ostatecznie zostać załatwione przez hutnictwo.

Równocześnie muszą przebiegać prace nad wzbogacaniem rud siarkowych i rafinacją koncentratów. Dobór odpowiedniej metody dla naszych warunków lokalnych jak i typu rudy wymaga zbadania całego szeregu różnych metod począwszy od klasycznych, polegających na wytopianiu, poprzez destylację z retort, ekstrakcję rozpuszczalnikami, wytopianie w autoklawie, wytopianie w cieczach wysoko wrzających czy roztworach soli, flotację i cały szereg innych. Należy przeprowadzić dokładną analizę ekonomiczną poszczególnych metod z punktu

widzenia możliwe jak największych oszczędności inwestycyjnych i taniości eksploatacji.

Dalej trzeba zbadać i dobrać odpowiednią metodę rafinacji koncentratów, czy to przez destylację, dekantację, ekstrakcję, filtrację, czy wytapianie itp.

Rozwiązanie tego problemu posiada doniosłe znaczenie ekonomiczne. Koszty budowy oraz eksploatacji fabryki kwasu siarkowego na bazie czystej siarki są niewspółmiernie niższe niż przy oparciu produkcji o inny surowiec.

Stosowanie siarki rodzimej związane jest z bardzo głęboką intensyfikacją procesu. Wyeliminowane jest tu przykre i pracochłonne zagadnienie wypałów, piece są małe i tanie o dużej sprawności. Zachodzi możliwość utylizacji ciepła z otrzymywaniem 1 t pary o ciśnieniu 20 at na 1 t H_2SO_4 . Zbyteczne są też urządzenia oczyszczające wraz z elektrofiltrami.

To zagadnienie wprowadzenia zupełnie nowego procesu technologicznego wymaga kolosalnego skoncentrowania wysiłku w tym kierunku, gdyż, jak wynika z przemówienia tow. Minca na II Zjeździe, pierwsze partie rudy siarki otrzymamy już w roku 1955.

Oprócz zadań na najbliższą przyszłość (niektóre z nich zostały wymienione w związku z nieograniczonym zapleczem surowcowym dla przemysłu kwasu siarkowego) wylania się cały szereg zagadnień teoretycznych o znaczeniu perspektywicznym.

Ze względu na to, że jeszcze w ciągu szeregu najbliższych lat piryty i flotacyjne markazyty będą podstawowym surowcem w produkcji kwasu siarkowego, zagadnienie dalszej intensyfikacji pieców jest problemem zasadniczym. Wskaźniki obciążenia pieców uzyskiwane w przodujących zakładach Związku Radzieckiego na poziomie 250 — 300 kg/m^2 24 h bardzo znacznie przewyższają nasze osiągnięcia rzędu 180 kg/m^2 24 h, a dokładne badania teorii procesu spalania piritu wykazują dalsze możliwości głębokiej intensyfikacji pieców piritowych.

Opanowanie intensywnych metod wymaga w warunkach naszych pieców rozwiązania i zbadania całego szeregu parametrów ruchowych jak i poprawek konstrukcyjnych.

W najbliższym czasie muszą zostać rozwiązane zagadnienia tworzywa żaroodpornego odpowiedniego na części mechaniczne wewnątrz pieców oraz zbadana szybkość przegarniania, a więc ilość obrotów wałów pieców mechanicznych i kąt ustawienia grabek. Należy opracować intensywne sposoby chłodzenia wałów i ramion piecowych, opracować i zmechanizować nadawę piritów na piece, aby uzyskać możliwe równomierne zasilanie ich w ciągu doby i opracować wiele innych zagadnień.

Prowadzone są również intensywne badania nad spalaniem surowców siarkonośnych w fazie fluidalnej. W związku z tym, że w początkowej fazie eksploatacji złóż siarkowych dysponować będziemy koncentratami siarkowymi, należy opracować metody ich użytkowania do produkcji kwasu siarkowego.

Jednym z problemów, który musi być rozwiązany w najbliższej przyszłości, jest zbadanie możliwości wzbogacania wsadu piecowego przez dodatek koncentratu siarkowego. Należy określić górną granicę ilości dodawanej siarki, która nie wpływa jeszcze destrukcyjnie na tworzywo pieca, i wskazać optymalny sposób dodawania jej do pieców (czy mieszać ją ze wsadem, czy też dodawać na poszczególne półki).

Należy także zbadać możliwość zastąpienia części węgla technologicznego przez koncentrat siarkowy w procesie otrzymywania kwasu siarkowego z anhydrytu w Wizowie. Rozwiązanie tego problemu przyczyni się znacznie do poprawy warunków pracy oddziału produkcji kwasu siarkowego ze względu na możliwości uzyskania większego stężenia SO_2 .

Odrębnym zagadnieniem jest opracowanie i zaprojektowanie pieców do spalania koncentratów siarkowych oraz opanowanie techniki ich prowadzenia. Dodatkową komplikacją ruchu takich pieców w porównaniu z piecami spalającymi czystą siarkę jest powstawanie w trakcie spalania żużla, który należy usuwać. Pociąga to za sobą pewne konieczne zmiany konstrukcyjne w stosunku do znanych pieców siarkowych. Ze względu na duże rezerwy części produkcyjnych fabryk kwasu siarkowego w stosunku do piecowni, prawie we wszystkich zakładach istnieją możliwości dostawiania pieców siarkowych obok pieców piritowych, bez konieczności rozbudowy dostatecznie obciążonych elektrofiltrów, ze względu na otrzymywanie na tej drodze zupełnie czystych gazów.

Uzyskiwane u nas wydajności w m^3 aparatury na poziomie 75 kg dalekie są jeszcze od średnich osiąganych w Związku Radzieckim na poziomie 100 kg. Przodujące zakłady radzieckie pracują z wydajnością 250 kg/m^3 24 h. Przejście na intensywniejszą pracę systemów wymaga wszechstronnego i wnikliwego zbadania szeregu parametrów takich, jak gęstości zraszania, temperatury kwasu w poszczególnych miejscach aparatury, ich nitrozowości, intensywności chłodzenia, szybkości przepływów w wieżach itp.

Celem opanowania techniki intensywnej pracy systemów i odpowiedniego przygotowania kadr do pracy na takich systemach należałoby stworzyć doświadczalną fabrykę, względnie przeznaczyć do prowadzenia tego rodzaju doświadczeń jeden z małych zakładów produkcyjnych, którego znaczenie w ogólnej produkcji jest stosunkowo małe. Zagadnienia te ze względu na doniosłe znaczenie gospodarcze i bardzo krótki termin muszą być rozwiązane operatywnie.

W związku z przechodzeniem na coraz intensywniejszą metodę produkcji kwasu siarkowego nitrozowego, oszczędne gospodarowanie kwasem azotowym staje się jednym z bardzo ważnych czynników w walce o obniżkę kosztów produkcji. Już przy uzyskiwanej obecnie w naszych zakładach intensywności zużycie kwasu azotowego jest bardzo wysokie, wynika to przede wszystkim w niedostatecznego przestrzegania reżimu technologicznego. Wahania stężenia SO_2 w niedopuszczalnych granicach, wahania temperatury i stężenia kwasów zraszających część absorpcyjną aparatury oraz nierównomierność zraszania, które wpływają decydująco na zużycie kwasu azotowego, są zjawiskami powszechnymi w większości naszych fabryk. Celem zaostrożenia kontroli i możliwie kompletnej eliminacji czynnika subiektywnego z regulacji reżimu technologicznego, należy opracować rejestrujące i alarmujące aparaty pomiarowe działające w sposób ciągły oraz sposoby automatycznej regulacji niektórych parametrów.

Poważnym zagadnieniem jest również znalezienie taniego katalizatora do utleniania amoniaku i opracowanie małych jednostek kontaktowych celem zainstalowania ich w nitrozowych fabrykach kwasu siarkowego. Ze względu na perspektywę znacznego zwiększenia produkcji kwasu siarkowego, a w związku z tym i zwiększenie zapotrzebowania kwasu azotowego, umożliwi to przejście na stosowanie amoniaku, co w znacznym stopniu ułatwi zaopatrywanie zakładów, gdyż rozrzut gazowni i koksowni produkujących amoniak jest bardziej równomierny niż fabryk kwasu azotowego.

Głębokiej intensywności musi również ulec kontaktowa metoda produkcji kwasu siarkowego. Należy podnieść uzysk kwasu z 1 kg masy kontaktowej do co najmniej 7 kg/24 h , dążyć do zwiększenia konwersji i eliminacji strat kominowych.

Rozwiązanie problemu głębokiej intensyfikacji systemów produkcyjnych kwasu siarkowego metodą nitrozową wymaga prac teoretycznych celem poznania mechanizmu i kinetyki reakcji zachodzących w tym procesie; konieczne jest tu do-

kładne poznanie zjawisk zachodzących w układzie niejednorodnym na pograniczu faz ciecz/gaz.

Należy tu przede wszystkim wymienić zagadnienie możliwości jak największego rozwinięcia powierzchni zetknięcia faz ciekłej i gazowej, prowadzące do redukcji objętości aparatury, należy zastanowić się i zbadać możliwości prowadzenia reakcji w środowisku spienionym, przeanalizować ewentualność stosowania zwiększonego ciśnienia, czy stosowania powietrza wzbogaconego w tlen.

Wyłania się konieczność opracowania taniej masy kontaktowej opartej na surowcach krajowych, zbadania możliwości stosowania kontaktów wielostopniowych, względnie kontaktów z masą w stanie sfłuidyzowanym.

Zagadnienie intensyfikacji procesów absorpcji SO_3 w procesie kontaktowym produkcji kwasu siarkowego, które posiada doniosłe znaczenie ze względu na możliwości daleko idącej redukcji objętości aparatury, wymaga dokładnego zbadania reakcji $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ oraz badań nad aerozolami H_2SO_4 . Należy w tym przypadku rozważyć możliwości i celowość stosowania zwiększonego ciśnienia, możliwości i warunki stosowania absorpcji barbotażowej, względnie absorpcji na zasadzie zwężki Venturiego przez spryskiwanie rozcieńczonym kwasem i następne łamanie kropel w cyklonach itp.

Bardzo ważnym w procesie spalania siarki jest problem utylizacji ciepła, którego rozwiązanie wymaga poszukiwań odpowiedniego tworzywa, doboru odpowiedniego typu kotłów itp.

Wykorzystanie odpadów produkcyjnych, jak wypałki markazytowe, czy pozostałości po flotacji siarki, stanowi specjalne zagadnienie. Duże trudności wynikające z konieczności składowania olbrzymich ilości wypałek markazytowych, jak i unieruchomienie poważnych ilości rudy żelaznej, muszą być usunięte na drodze ostatecznego opracowania i zrealizowania w skali przemysłowej problemu odcynkowania wypałek markazytowych, aby stały się cennym surowcem hutniczym.

Problemem, który musi być w najbliższym czasie rozwiązany, jest eksploatacja i wzbogacanie piritów z łupków piritowych, dla których metody wzbogacania zostały opracowane przez Instytut Metali Nieżelaznych. Problem ten musi być rozpatrywany nie tylko z punktu widzenia surowca siarkonośnego, lecz także bogatego surowca dla hutnictwa żelaza.

Poważne zadania czekają nas na odcinku poprawy warunków pracy w fabrykach kwasu siarkowego, jak i w zakresie oczyszczania gazów wylotowych zatruwających okolice. Należy tutaj wymienić urządzenia wentylacyjne i klimatyzacyjne na halach produkcyjnych, urządzenia do łapania mgły kwasu siarkowego w gazach wylotowych, takie jak elektrofiltry mokre czy zwężki Venturiego i cyklony.

Nawozy fosforowe

Superfosfat jest obecnie i będzie przez długie lata podstawową i najbardziej masową postacią nawozu fosforowego.

Potencjał produkcyjny naszych fabryk superfosfatu (określony przez rzeczoznawców radzieckich) wykorzystany jest zaledwie w połowie. Wynika to przede wszystkim z wysokich wymagań surowcowych.

Produkcja superfosfatu bazuje na wysokogatunkowych fosforytach importowanych. Dlatego też na czoło zadań na najbliższy okres wysuwa się uporządkowanie gospodarki surowcowej, prace nad poprawą jakości superfosfatu oraz modernizacja jego produkcji.

Oszczędna i racjonalna gospodarka surowcowa, dokładne przygotowanie surowców poprzez odpowiednie dozowanie i wprowadzenie automatycznych wag, dążenie do zwiększenia rozkładu na drodze odpowiedniego doboru reżimu technologicznego dla poszczególnych mieszanek surowcowych, prace nad wyjaśnieniem mechanizmu dojrzewania superfosfatu ce-

lem skrócenia okresu dojrzewania, jak i mechanizacja pracochłonnych robót przez wprowadzenie ciągłej metody mieszania reagentów, usprawnienie transportu wewnątrz zakładowego, mechanizacja załadunku itp. wpłyną znacznie na obniżkę kosztów wytwarzania superfosfatu.

Poważnym zarzutem jaki postawić można tej postaci nawozu fosforowego jest fakt, że fosfor z superfosfatu wykorzystywany jest przez rośliny w 15 — 20%, reszta przechodzi w glebie w formy słabo lub wręcz nie przyswajalne dla roślin. Dlatego też specjalnie aktualne jest wyjaśnienie mechanizmu uwstecznienia fosforu w glebie oraz wpływu na to zjawisko różnych czynników wprowadzanych do gleby z nawozem, jak np. związków fluoru. Wyjaśnienie tego zagadnienia ułatwi znalezienie najbardziej efektywnych form nawozów fosforowych oraz najkorzystniejszego sposobu ich stosowania.

Jedną z dróg prowadzących do znacznego zwiększenia skuteczności nawozowej superfosfatu jest stosowanie go w postaci granulowanej. Doświadczenia radzieckie wykazują, że przez stosowanie superfosfatu granulowanego, wsiewanego rzędowo razem z ziarnem, zwiększa się jego efekt nawozowy średnio dwu i półkrotnie. U nas w roku ubiegłym została uruchomiona pierwsza aparatura produkcyjna superfosfatu granulowanego, wybudowana na podstawie prac Instytutu Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych oraz doświadczeń zdobytych w Węgierskiej Republice Ludowej.

Zastosowana metoda granulacji, która polega na wstępnym granulowaniu świeżego superfosfatu w mieszalnikach Eiricha i następnej dalszej granulacji i suszeniu w suszarni bębnowej, posiada jeszcze wiele wad i niedoskonałości. Granulacja nie jest jeszcze procesem dostatecznie opracowanym, należy nadal prowadzić intensywne badania nad wpływem różnych parametrów na szybkość granulacji. Ważne zagadnienie stanowi wyjaśnienie mechanizmu granulacji celem ustalenia odpowiedniego reżimu produkcji superfosfatu, który ma być zgranulowany. Stwierdzono bowiem, że im superfosfat produkcyjny jest bardziej ciastowaty, tym łatwiej się granuluje dając lepszą wydajność odpowiedniej frakcji.

Należy również zbadać możliwości jakie dają inne prostsze metody granulacji. Znalezienie tańszej inwestycyjnie i prostej aparaturowo metody granulacji jest bardzo ważne ze względu na konieczność granulowania znacznej części ogólnej produkcji superfosfatu w celu szybkiego zmniejszenia deficytu P_2O_5 i ekonomiczniejszego wykorzystania superfosfatu. Na rozwiązanie czeka jeszcze dobór najodpowiedniejszego rozmiaru ziarn superfosfatu granulowanego. Wstępne badania przeprowadzone przez Inst. Upr. Naw. i Gleboznawstwa wraz z IKS i NF wykazały, że znacznie równomierniej rozsiewa się granulaty o stosunkowo szerokiej rozpiętości ziarn 1 mm — 5,5 mm niż granulaty o wymiarach 2 — 4 mm. Wprowadzenie większej tolerancji średnicy granulat wpłynie znacznie na zwiększenie wydajności aparatury granulacyjnej. Zagadnienie to zostało również poruszone w artykule prof. Malina. Prowadzone na szerszą skalę doświadczenia w Związku Radzieckim wykazały, że ograniczanie rozmiarów granulat nie jest uzasadnione.

Wysiewanie superfosfatu granulowanego rzędowo wraz z ziarnem pociąga za sobą konieczność powierzchniowego zobojętniania granulatu w celu zapobieżenia zgubnemu wpływowi wolnych kwasów zawartych w superfosfacie na siłę kiełkowania nasion oraz zmniejszenia korodującego działania na metalowe części siewników. Zbadania wymagają metody powierzchniowego zobojętniania superfosfatu za pomocą amoniaku gazowego oraz na drodze pudrowania kredą, mączką kostną, termofosfatem lub fosforytem.

Metoda zobojętniania amoniakiem jest agrochemicznie najbardziej atrakcyjna, gdyż dodatkowo wprowadza się do nawozu fosforowego pewną ilość azotu. Stwarza ona jednak

poważne trudności technologiczne, jeśli chodzi o otrzymanie produktu o jednakowej zawartości N. Powstaje również niebezpieczeństwo zbyt głębokiego zamonizowania, co doprowadza do cofnięcia się $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ do fosforanu dwuwapniowego, którego efektywność nawozowa w postaci zgranulowanej nie jest jeszcze ostatecznie wyjaśniona. Wstępne badania nad działaniem nawozowym fosforanu dwuwapniowego — precypitatu granulowanego — nie wykazały wzrostu efektywności tego nawozu w stosunku do pylistego. Celem dokładnego poznania zjawisk zachodzących w czasie amonizacji należy zbadać układ: Ca'' , NH_4' , PO_4''' , SO_4''' , OH' .

Dużym osiągnięciem polskiego przemysłu chemicznego jest uruchomiona w 1948 roku produkcja supertomasyny na drodze spiekania apatyty z piaskiem i sodą. Mimo stale wzrastającej wydajności aparatury jest jeszcze bardzo wiele do zrobienia w kierunku poprawy wskaźników zużycia surowców na drodze zmniejszenia strat przez rozpylenie zarówno surowców fosforowych jak i sody.

Należy opracować metodę produkcji supertomasyny na bazie innych surowców, apatyty natomiast przeznaczyć do produkcji superfosfatu. Zmiana surowca do produkcji supertomasyny pociągnie za sobą konieczność zbadania układów: CaO , P_2O_5 , CaF_2 , SiO_2 , Na_2O , R_2O_3 oraz — prawdopodobnie konieczność zmiany standardu P_2O_5 w tym nawozie.

Odkrycie w Polsce zalegających na dużych obszarach zasobnych złóż fosforytów, mimo że są one niskoprocentowe, stwarza możliwości poważnego zmniejszenia w stosunkowo krótkim czasie deficytu P_2O_5 . Przeprowadzone przez Instytut Metali Nieżelaznych badania nad flotacyjnym wzbogaceniem tych fosforytów wykazały, iż górna granica wzbogacania wynosi 24% P_2O_5 ; jest to związane ze strukturą mineralogiczną naszych fosforytów. Tak wzbogacone fosforyty nie nadają się do produkcji klasycznych nawozów fosforowych, mogą być jedynie stosowane jako domieszka przy produkcji superfosfatu czy supertomasyny. Celowość flotacyjnego wzbogacania musi być dokładnie zanalizowana pod względem ekonomicznym.

Bardziej atrakcyjna ekonomicznie jest bezpośrednia przeróbka ich na termofosfaty przez stapianie z różnymi skałami zasadowymi, jak magnezyty, dolomit, serpentyn, po wstępnym wzbogaceniu na drodze przesiewania i płukania. Dla termicznej przeróbki tych fosforytów zostały opracowane dwie metody technologiczne: jedna termoelektryczna, druga termoszybową. Ze względu na odczuwany u nas jeszcze deficyt energii elektrycznej oraz z powodu dużo wyższego kosztu inwestycyjnego i eksploatacyjnego metoda termoelektryczna wydaje się chwilowo mniej atrakcyjna.

Na bazie samych fosforytów krajowych można produkować termofosfat topiony o zawartości około 11% P_2O_5 przyswajalnego; przy zastosowaniu domieszki bogatszych fosforytów zawartość P_2O_5 można podwyższyć. Stosowanie jako topnika skał magnezowych posiada dodatkowo tę zaletę, że są one źródłem przyswajalnego magnezu bardzo potrzebnego dla wielu gleb polskich.

W związku z opracowywaniem metod produkcji różnych termofosfatów topionych wyłania się konieczność teoretycznego zbadania układów: CaO , MgO , P_2O_5 , SiO_2 , R_2O_3 pod względem temperatury topienia, lepkości itp.

Trzeba również zakończyć badania nad odfluorowaniem fosforytów krajowych, przeprowadzić analizę ekonomiczną przeróbki ich na różne nawozy przez działanie kwasem azotowym, względnie mieszaniną kwasu azotowego i siarkowego itp. Należy również dążyć do znacznego obniżenia kosztu produkcji precypitatu, który obecnie jest za wysoki.

Nieograniczone możliwości rozwojowe przemysłu kwasu siarkowego wiążą się z perspektywą rozwoju przemysłu kwasu fosforowego ekstrakcyjnego, który może być dalej przera-

biany na nawozy fosforowe skoncentrowane. Wymaga to prac zarówno teoretycznych jak i doświadczalnych nad opanowaniem procesu ekstrakcji fosforytów krajowych, dobrania odpowiedniej intensywnej aparatury z uwzględnieniem konieczności przerobu dużych mas surowca, sprawnych i wydajnych aparatów filtracyjnych, wyparek itp. Wyłania się poważne zagadnienie zużytkowania dużych ilości odpadkowego gipsu. Należy prowadzić prace nad uzyskaniem bezpośrednio z ekstrakcji możliwie stężonego kwasu fosforowego.

Należy przeanalizować możliwości produkcji fosforu na piecach szybowych, jak i na drodze elektrotermicznej. Rozwiązanie tego zagadnienia wymaga dokładnie opracowanych podstaw teoretycznych, niezbędne staje się zbadanie układów: CaO , P_2O_5 , SiO_2 , C, a także dobranie takiej metody, aby obok fosforu otrzymać wartościowy żużel o przemysłowym czy rolniczym zastosowaniu. Przy opracowywaniu tego zagadnienia należy zbadać możliwości produkcji piro- i metafosforanów wapnia.

Równocześnie muszą być badane metody produkcji skoncentrowanych nawozów fosforowych, takich jak superfosfat podwójny, amofos.

Metoda produkcji powinna być dobrana w ten sposób, aby umożliwić wykorzystanie istniejących potencjałów produkcyjnych fabryk superfosfatu. Prace te muszą być poparte badaniami teoretycznymi nad mechanizmem i kinetyką rozkładu fosforytów kwasem fosforowym; należy również zbadać zagadnienie korozji aparatury itp.

Na tej podstawie należy także rozwinąć przemysł soli fosforowych, przede wszystkim spożywczych: pastewnych fosforanów, wapnia, amonu, sodu. Należy rozważyć znaczenie produkcji takich soli, jak fosforan trójsodowy, polimetafosforany i inne.

Wszystkie kierunki i metody produkcji muszą być poddane bardzo szczegółowej analizie ekonomicznej, obejmującej zarówno koszty wytwarzania, jak i koszty inwestycyjne, celem dobrania najodpowiedniejszych i ekonomicznie najbardziej uzasadnionych metod.

Ściśle z przeróbką fosforytów związane jest zagadnienie zużytkowania fluoru wydzielającego się w trakcie procesów produkcyjnych. Stale rosnące zapotrzebowanie na związki fluorowe ze względu na rozwój przemysłu glinu metalicznego, coraz szersze stosowanie fluoru w chemii organicznej, zapotrzebowanie soli fluorowych w walce ze szkodnikami w rolnictwie, jak i rozwijający się przemysł ceramiczny — wszystko to stwarza konieczność coraz pełniejszego i racjonalniejszego wykorzystania odlotowych gazów przy produkcji nawozów fosforowych.

Uzyskiwane u nas wydajności 2 — 3 kg fluoru na jedną tonę superfosfatu są niewspółmiernie niskie w stosunku do uzyskiwanych w ZSRR. W celu poprawy tego stanu należy znaleźć warunki maksymalnego wydzielania się fluoru podczas produkcji superfosfatu, zbadać wpływ temperatury i czasu mieszania pulpy superfosfatowej w malakserach, zbadać wpływ dodatku krzemionki względnie krzemianów do niskokrzemowych surowców itp.

W czasie suszenia superfosfatu granulowanego wydziela się 50 — 70% fluoru zawartego w superfosfacie pylistym. Gazy te są co prawda bardzo rozcieńczone, należy jednak rozwiązać problem zużytkowania fluoru. Absorpcja fluoru z gorących gazów np. przy produkcji termofosfatów topionych, gdzie następuje całkowite odfluorowanie produktu, wymaga również rozwiązania. W tym celu należy zbadać możliwości i warunki absorpcji suchej, co by znacznie uprościło zagadnienie.

Mikronawozy

Zagadnienie mikronawozów musi być u nas opracowane od podstaw. Wymaga ono przede wszystkim dokładnego zbada-

nia agrochemicznego wyjaśnienia wpływu nawozowego poszczególnych pierwiastków. Jako nośniki kompleksów mikro-nawozów mogą znaleźć zastosowanie różne odpady produkcyjne, jak pozostałości flotacji rud różnych metali kolorowych, odpady po produkcji kwasu i soli borowych i wiele innych.

Agrochemia

Niemniej poważne zadania stoją w chwili obecnej przed agrochemią. Musi ona wytyczyć przemysłowi kierunki i zadania. Przede wszystkim musi wskazać przemysłowi najbardziej

efektywne formy nawozów gwarantujące maksymalne wykorzystanie składnika pokarmowego oraz wyszukać najkorzystniejsze warunki wsiewu nawozów dla poszczególnych gleb i kultur. Wyjaśnienie tych zagadnień należy poprzeć pracami, o których wyżej wspomniano, mającymi na celu wyjaśnienie mechanizmu i kierunków przemian fosforu w glebie.

Te poważne o decydującym znaczeniu dla gospodarki narodowej zadania mogą być rozwiązane tylko na drodze ścisłej współpracy agrochemików, chemików, agronomów, biologów, fizjologów, mikrobiologów, gleboznawców i innych.

Artykuły referatowe

Produkcja i zużycie siarki na świecie

K. Akerman i P. Hoffmann

622.366:661.21:66.012(4/9)

Instytut Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych

Podano przegląd złóż siarki na świecie ze szczególnym uwzględnieniem złóż włoskich i północno-amerykańskich. Omówiono metody wydobycia i wzbogacania rud siarki. Przeanalizowano sytuację gospodarczą na światowym rynku siarki rodzimej. Scharakteryzowano zużycie siarki rodzimej i innych surowców siarkonośnych, jak również zużycie kwasu siarkowego na przykładzie niektórych krajów.

Описаны мировые залежи серы с особенным учетом Италии и Северной Америки. Рассмотрены методы извлечения и обогащения серных руд. Обсуждены экономические проблемы самородной серы в мировом рынке. Рассмотрено использование самородной серы и другого серного сырья а также израсходование серной кислоты на примере некоторых стран.

A survey of sulphur resources with special consideration of Italian and North American layers has been given. The methods of mining and enriching sulphur ore have been discussed. The economic situation of the world market of native sulphur has been analysed. The consumption of sulphur and of sulphur containing ore as well as the consumption of sulphuric acid in some countries have been characterized.

W związku z odkryciem w Polsce złóż siarki elementarnej celowe będzie zapoznanie się z sytuacją na tym odcinku. Jak poważną rolę odgrywa siarka w gospodarce światowej najlepiej ilustruje fakt, iż produkcja jej wzrosła w ostatnim 50-cioleciu dziesięciokrotnie.

Złoża siarki na świecie

Siarka jest pierwiastkiem bardzo rozpowszechnionym na świecie, udział jej w budowie skorupy ziemskiej wynosi 0,64%. Występuje ona w postaci siarki rodzimej oraz pod postacią związków takich, jak siarczany i siarczki, poza tym jest ona składnikiem substancji białkowych.

Siarka rodzima występuje wyłącznie w górnej warstwie skorupy ziemskiej, często na jej powierzchni. Istnieje kilka typów złóż siarkowych.

Złoża osadowe

Najbardziej rozpowszechniony typ pokładów to złoża pochodzenia osadowego o największym przemysłowym znaczeniu.

Siarka występuje w nich w towarzystwie gipsów, kalcytów, margli oraz bituminów. Z licznych hipotez genezy tych złóż na uwagę zasługują dwie podstawowe: 1) teoria syngenezy zakładająca równoczesne powstawanie siarki ze skałami towarzyszącymi, 2) — epigenezy, według której siarka nagromadza się znacznie później na skutek migracji pod wpływem procesów tektonicznych, względnie przeniesienia z roztworami, z ropą naftową itp.

Złoża pochodzenia wulkanicznego

Drugim typem złóż są złoża pochodzenia wulkanicznego. Siarka sublimując osadza się w szczelinach skał, niekiedy w czasie wybuchów wulkanów wylewa się wraz z gorącymi wodami tworząc strumienie. Powstaje także w rezultacie niepełnego utleniania siarkowodoru, względnie jako produkt jego reakcji z SO₂ w solfatorach (gazach wulkanicznych).

Złoża pochodzenia wtórnego

Najmniejsze znaczenie gospodarcze posiadają złoża siarki powstałe w dolnych częściach strefy utleniającej pokładów rud siarczkowych, głównie piritów.

Ogromna większość światowych zapasów siarki (około 90%) skoncentrowana jest w kilku zagłębiach.

- 1) Zagłębie Zatoki Meksykańskiej: Luizjana, Teksas, Meksyk.
- 2) Zagłębie śródziemnomorskie: Sycylia, półwysep Apeniński, francuskie i hiszpańskie wybrzeża morza Śródziemnego.
- 3) Wschodnio-europejskie zagłębie ciągnące się wzdłuż Wołgi, wybrzeża morza Kaspijskiego do podnóża Kaukazu.
- 4) Zagłębie środkowo-azjatyckie obejmujące Republiki: Turkmeńską i Uzbekistańską.
- 5) Zagłębie wschodniej Azji ciągnące się wzdłuż Filipin, Japonii, wysp Kurylskich i półwyspu Kamczatki.
- 6) Zagłębie Kordyliarów ciągnące się wzdłuż zachodniego pobrzeża Ameryki Południowej poprzez Peru, Boliwię i Chile.

Tabela 1

Orientacyjne dane o zapasach siarki na świecie wg M. A. Mieńkowskiego (1)

Kraj	orientacyjne zapasy siarki w milion. ton	przybliżona zawartość siarki w rudach w %
USA	50	25 — 50
Włochy	30	8 — 25
Japonia	15	40 — 60
Chile	7	65
Peru	6	50
Grecja	4	30
Boliwia	2,5	50 — 60
Palestyna	2,0	20
Hiszpania	1,5	10 — 20
Indonezja	1,0	50

Odnosnie zapasów siarki w Związku Radzieckim danych nie posiadamy.

Włochy

W zagłębiu śródziemnomorskim najbogatsze złoża siarki znajdują się na Sycylii. Są to typowe pokłady pochodzenia osadowego, chociaż ze względu na bliskość Etny można by je uważać za wulkaniczne. Siarka występuje tam w warstwach górnego miocenu wraz z gipsami, wapinikami, marglami itp.

Siarkonośny pas ciągnie się na długości 185 km począwszy od wschodniej strony Etny aż do zachodnich wybrzeży wyspy przy średniej szerokości 30 km, niekiedy osiągając 100 km.

Złoża występują na głębokości do 300 m. Zawartość siarki waha się w granicach 8 — 40% S, co średnio wynosi około 24% S. Spotyka się także poszczególne gniazda o zawartości 70 — 90% S. Główne pokłady znajdują się w okręgach Argigenta Caltanissetta, Enna Patero, Katania. Dolna granica eksploatacji wynosi 8 — 10% S w rudzie. Wg ostrożnych obliczeń zapasy siarki we Włoszech są rzędu 30 milionów ton, bardziej śmiało szacowane są na około 85 mil. ton (9). Na półwyspie Apenińskim występują także nadające się do eksploatacji złoża w rejonie Forli, Ankony, Avellino; złoża te znacznie ustępują sycylijskim pod względem zapasów.

Hiszpania

W Hiszpanii wzdłuż wybrzeży morza Śródziemnego występują złoża siarki w Okręgach Albacete, Murcia, Teruel, Alicante. Hiszpańskie rudy są tego samego pochodzenia co włoskie, zawierają średnio 15% S. Produkcja siarki rodzimej w ogólnym bilansie siarkowym Hiszpani odgrywa drugorzędną rolę, chociaż zasoby jej, mimo że znacznie uboższe od włoskich, należą do rzędu dość bogatych.

Francja

W południowo-wschodniej części Francji znane są złoża siarki, które były okresowo eksploatowane na bardzo małą skalę.

Sytuacja międzynarodowa na odcinku siarki (znaczące zmniejszenie eksportu siarki amerykańskiej, spadek eksportu włoskiego) stwarzała groźbę silnego deficytu siarki we Francji, co zmusiło czynniki gospodarcze do uruchomienia kopalni w Malwezy w okolicach Narbonne. Eksploatację prowadzi się odkrywkowo, ruda zalega na głębokości 10 m i zawiera ca 8% S. Rudę wzbogaca się na drodze flotacji, przy czym napotyka to na duże trudności ze względu na towarzyszącą jej silnie zdyspergowaną glinę. Otrzymany 85% koncentrat jest wzbogacany na drodze ekstrakcji do 99,5%. Produkcja Malwezy przekroczyła w 1945 r. 2 000 t, w r. 1951 osiągnęła 15 000 t, a wkrótce osiągnie 20 000 t.

USA

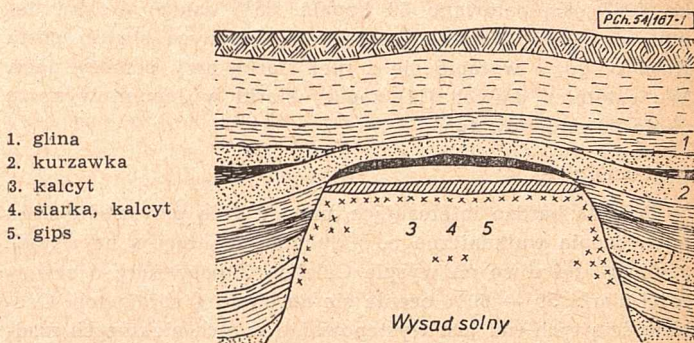
Złoża w Teksasie i Luizianie są najbogatszymi złożami siarki Stanów Zjednoczonych. Zapasy siarki wynoszą 40 — 50 milionów ton. Ostatnio jednak podaje się w wątpliwość tę liczbę oceniając te zasoby na poziomie 100 milionów ton (11).

W zagłębiu tym siarka występuje w wysadach solnych zaznaczających się niewielkimi wzgórkami w paśmie o szerokości 120 km wzdłuż zatoki Meksykańskiej. Słupy te sterczą w geologicznie młodych pokładach glin i piasków. Szczyty ich sięgają do 200 — 600 m pod powierzchnią. Podstawy tych wysadów znajdują się tak głęboko, że nie udało się do nich dotychczas dowiercić. Słupy te mają różną średnicę od 100 m do 3000 m. Wierzchołki ich pokryte są warstwami anhydrytu, gipsu, dolomitu, kalcytu; między nimi umieszczone są siarkonośne warstwy, których miąższość w poszczególnych wypadkach waha się od 1 — 75 m i zawartość S od śladów do 50%.

Dotychczas znane jest około 200 takich wysadów, z których 12 posiada dostateczną ilość siarki aby eksploatacja była opłacalna. Spośród nich 7 było jeszcze w eksploatacji

w roku 1950. W roku 1951 odkryto w rejonie Garden Island Bay bardzo bogate złożo pod wodą przy ujściu Mississipi; eksploatację rozpoczęto w roku 1953.

Występowanie siarki w rejonie zatoki Meksykańskiej zostało odkryte w r. 1865 w czasie wierceń poszukiwawczych



Rys. 1. Przekrój przez pokład siarki w Teksasie

nafty, złoża te jednak nie nadawały się do eksploatacji metodą górniczą ze względu na występowanie nad pokładami siarki warstw lotnych piasków — kurzawki.

Dopiero około 30 lat po ich odkryciu Herman Frasch rozwiązał problem eksploatacji wprowadzając metodę podziemnego wytapiania i wypompowywania na powierzchnię płynnej siarki.

W ciągu dalszych kilku lat udoskonalano tę metodę, zanim dała ona pierwszą dużą produkcję. Poza tym w USA siarka występuje w stanach: Nowada, Kalifornia, Wyoming; w dwu ostatnich przystępują do jej eksploatacji.

Meksyk

Siarka tutaj występuje w podobnych układach jak w Stanach Zjednoczonych. W ostatnich latach rozpoczyna się jej eksploatację.

Pierwszy otwór w najbliższym czasie rozpocznie produkcję 500 ton dziennie. Produkcja roczna Meksyku osiągnie ponad 300 tys. ton.

Ameryka Południowa

Złoża siarki spotyka się w dużych ilościach wzdłuż głównego łańcucha Kordyliarów. Siarka występująca tu jest pochodzenia wulkanicznego. Ruda zawiera powyżej 70% S, a często dochodzi do 96%.

Chile

Najbogatsze zasoby posiada Chile. Mimo bogactwa rudy, eksploatacja jest stosunkowo mało opłacalna ze względu na położenie złóż na wysokości 3 — 5 tys. metrów nad poziomem morza; z tego względu cena siarki chilijskiej waha się w granicach 60 do 70 dolarów za 1 t podczas gdy tona siarki USA kosztuje 20 do 21 dolarów. Jak podają niektórzy autorzy, w rejonie wulkanu Putama zapasy sięgają 200 milionów ton praktycznie czystej siarki (8). Wg danych z roku 1952 zapasy określa się na około 400 mil. ton (17).

Argentyna

Wg niesprawdzonych danych (1) Argentyna posiada dość znaczne złoża w rejonie Salter. Złoża te eksploatuje przedsiębiorstwo państwowe. Wydobyte w roku 1950 wynosiło 10 tys. ton.

Poza tym znane są złoża w Boliwii, Peru i Wenezueli.

Wschodnia Azja

Pokłady pochodzenia wulkanicznego ciągną się w kierunku północno-wschodnim poprzez Filipiny, Formozę, Wyspy Japonii, Wyspy Kurylskie i półwysep Kamczatka.

Japonia

Najbogatsze złoża posiada Japonia, szczególnie na wyspie Hokkaido, mniej na wyspach Hondo i Kiusiu. Ruda zawiera średnio około 40% S, często do 90% S. Wydobycie prowadzi się sposobem górniczym odkrywkowym i podziemnym. W roku 1937 eksploatowano 30 kopalń. 85% całego urobku dostarcza wyspa Hokkaido; całą rudę dostarcza się do portu Kusziro, gdzie wytapia się z niej siarkę przy pomocy pary. Wg ostatnich danych (11) zapasy siarki w Japonii wynoszą około 50 milionów ton.

Indonezja

Posiada bardzo interesujące, mające dużą przyszłość, złoża pochodzenia wulkanicznego. Najobficiej występują na wyspie Jawie i częściowo na wyspie Celebes. Zapasy rudy o zawartości siarki 50 — 60% ocenia się na około 1 milion ton. Osobliwością tych rud jest występowanie w nich niektórych rzadkich pierwiastków np. talu przy całkowitym braku As i Se.

Związek Radziecki

Obejmuje swoimi granicami dwa duże zagłębia siarkowe rozdzielone przez morze Kaspijskie, tak że w zasadzie należałoby je traktować jako jedno olbrzymie zagłębie morza Kaspijskiego dzielące się na część wschodnio-europejską i część środkowo-azjatycką.

Zagłębie środkowo-azjatyckie

Obejmuje tereny między morzem Kaspijskim a Aralskim, Republikę Turkmęńską z pustynią Kara Kum oraz okręgami Aszchabadzkim i Krasnowodzkim oraz Uzbekistan.

Na stepach piaszczystych Kara Kum ruda siarkowa tworzy stożkowe pagórki o zawartości 50% S; występuje ona tutaj obok alunu, gipsów itp. Wg Fersmana i Szczerbakowa (8) złoża te są najbogatsze ze znanych w Europie i Azji. Na północ od Aszchabad duże bogate złożo jest w eksploatacji.

Zagłębie wschodnio-europejskie

Ciągnie się dłużej północnego podgórze Kaukazu, wzdłuż zachodnich wybrzeży morza Kaspijskiego i następnie wzdłuż Wołgi aż do Kujbyszewa.

Najdokładniej zbadane są złoża Aleksiejewskie i Wodimskoje, znane są duże złoża w Dagestanie w okręgu Groznego.

Poza tymi zgrupowaniami występuje na terenie Związku Radzieckiego cały szereg większych i mniejszych pokładów, z których zasługują na wspomnienie znaczne złoża na Krymie.

W Azji znane są także złoża o mniejszym znaczeniu, spośród nich eksploatowane są złoża w Turcji i swego czasu w Izraelu.

W Australii jedyne eksploatowane złoża posiada Nowa Zelandia.

W Afryce siarka występuje w bardzo małych złożach, które nie posiadają znaczenia gospodarczego.

Polska

Do ostatnich czasów polskie zasoby siarki nie były zupełnie brane pod uwagę, mimo że występują one u nas dość licznie. Niektóre z nich były eksploatowane. Najbardziej znane historyczne złożo koło Krakowa w Swoszowicach przestało eksploatować w roku 1882. Złożo to posiada jeszcze pewne zapasy (bliżej nie zbadane).

Drugie eksploatowane z przerwami złożo siarki w Czarakowach n/Nidą posiada rudę znacznie bogatszą.

Część złoża leżącą ponad wodą gruntową wyeksploatowano, przystąpiono także do eksploatacji niższych warstw, jed-

nak na skutek niekorzystnych warunków wodnych eksploatacji zaniechano.

Kopalnia państwowa siarki w Posądku koło Krakowa została unieruchomiona w 1921 roku. Złożo to posiada jeszcze małe zapasy siarki w rudzie.

Poza tym występują u nas mniejsze złoża siarki: na Śląsku w okolicy Pszowa i w okolicy Proszowic w krakowskim.

Sposoby odbudowy złóż siarkowych i przeróbka urobku na siarkę w USA i na Sycylii

Sycylia

Na Sycylii wydobywa się rudę siarkową metodami górniczymi zarówno odkrywkowo jak i podziemnie. Kopalnie podziemne sięgają 150 — 200 m w głąb. Są one bardzo prymitywne, bez jakichkolwiek urządzeń mechanicznych. Tylko bardzo nieliczne duże kopalnie posiadają względnie nowoczesne wyposażenie. Wyobrażenie o poziomie i stanie kopalnictwa rudy siarkowej na Sycylii dają podane niżej cyfry. Choć dane te dotyczą roku 1928, dają jednak pewien obraz, gdyż sytuacja pod tym względem na skutek warunków gospodarczych stworzonych przez konkurencję siarki amerykańskiej niewiele się zmieniła:

208 kopalń o produkcji	200 t/rok
24 " " "	3 000 t/rok
5 " " "	16 000 t/rok

Z rudy wydobywa się siarkę przez wytapianie, ciepło niezbędne do wytopienia uzyskuje się przez częściowe spalanie siarki. Początkowo wytapiano siarkę w tzw. calcarelli. Były to piece identyczne ze stosowanymi u nas kiedyś mieleszami. Na pochyłym wymurowanym dnie układano rudę w postaci kopca, po jej zapaleniu oblepiano kopiec gliną, siarka spalając się dostarczała ciepła niezbędnego do jej wytopienia. Stopiona siarka spływała po pochyłym dnie do punktu najniższego, skąd ją czerpano. Metoda ta odznacza się wielką prostotą dając jednak bardzo niską wydajność rzędu 33%; reszta siarki wypala się.

Z biegiem czasu miejsce małych calcarelli zajmują duże calcaroni; są one identyczne z małymi calcarelli, jednak kilkakrotnie większe; posiadają średnicę około 10 m, a rudę układa się do wysokości ok. 5 m. Wytapianie mielesza o ładunku 200 m³ rudy trwa około 1 miesiąca. Większe mielesze o ładunku 700 m³ wypalają się przez 2 do 3 miesięcy. Wydajność siarki w nich wynosi 60 do 65% przy stosowaniu rudy 25%. Dalszym postępowaniem są piece 4-komorowe Gila i piece Gatto — 6-komorowe. Dają one uzysk 62 do 64%, jednak wytapianie w nich trwa o wiele krócej niż w calcaronach. Stosowanie tych metod wytapiania siarki ogranicza się do rud nie rozsypujących się w trakcie wypalania. Ostatnio kopalnia Cozzo Disi zainstalowała wytapianie parą; ta kopalnia instaluje także flotacyjne urządzenia do wzbogacania rud. Flotacyjną aparaturę wprowadza także kopalnia Valsalo.

Otrzymywanie siarki w USA

Mimo odkrycia bogatych złóż siarki już w roku 1865 długo nie przystępowano do ich eksploatacji, gdyż nie nadają się one do odbudowy górniczej ze względu na występowanie kurzawki. Dopiero metoda Frascha rozwiązała ten problem i doprowadziła w krótkim czasie do opanowania przez USA światowego rynku siarki. Metoda Frascha polega na podziemnym wytapianiu siarki przy pomocy przegrzanej do 165°C wody i na następnym wypompowywaniu stopionej siarki na zewnątrz. Z jednego otworu można wyeksploatować siarkę w promieniu 50 do 80 m. Eksploatacja jednego otworu trwa przeciętnie około miesiąca, wydobycie wynosi 400 do 500 t

na rok. Po wyeksploatowaniu danego otworu następny wierci się w odległości około 100 m.

Do ogrzewania wody używa się występującego tutaj obficie gazu ziemnego. Na 1 tonę S zużywa się w zależności od pokładów od 3 do 15 t wody przegrzanej.

Poważną wadą tej metody jest fakt, że wykorzystuje się tylko 25 do 30% siarki, reszta, tj. 70 do 75% pozostaje pod ziemią.

Możliwość stosowania tej metody ogranicza się do specjalnych typów pokładów posiadających nieprzepuszczalne dla wody stropy i spongi, rentowność jej uzależniona jest od terenów zasobnych w bardzo tanie paliwo.

Światowa sytuacja gospodarcza na rynku siarki

Do producentów siarki w skali światowej należą Stany Zjednoczone i Sycylia. Japonia, mimo że posiada poważną produkcję, konsumuje ją praktycznie w całości, skutkiem czego tylko w nieznacznej mierze wpływa na sytuację międzynarodową na tym odcinku.

Chile przy wielkim bogactwie złóż, ze względu na duże trudności w eksploatacji związane z ich usytuowaniem (4000 m n. p. m.), nie odgrywa poważniejszej roli na rynku międzynarodowym.

Złoża radzieckie eksploatowane są dla zużycia wewnętrznego, eksport ogranicza się do krajów demokracji ludowej.

Do mniejszych producentów siarki należą Hiszpania i Meksyk, którego przemysł kopalnictwa siarki jest pod całkowitym wpływem USA.

Produkcja Jawy i Nowej Zelandii posiada jedynie znaczenie lokalne.

Biorąc pod uwagę, że prawie 93% produkcji świata należy do USA oraz, że drugim najpoważniejszym producentem są Włochy, przeanalizujemy sytuację międzynarodową na tle produkcji siarki w tych krajach.

Włochy

Do roku 1830 wyeksploatowano na Sycylii 2 miliony t siarki, a do roku 1879 dalsze 4 miliony. W początkach rozwoju przemysłu kwasu siarkowego cała jego produkcja była oparta wyłącznie na siarce. Przyczyną, która zapoczątkowała wypieranie siarki przez piryt i blendę cynkową z tego przemysłu, był udzielony w 1838 przez króla Neapolu firmie Paix & Co monopol na eksport siarki, co pociągnęło za sobą natychmiastową prawie trzykrotną podwyżkę ceny siarki. Ta podwyżka wywołała ostry kryzys w całym przemyśle europejskim, a zwłaszcza w angielskim przemyśle sodowym.

Pod naciskiem dyplomatycznym cofnięto monopol eksportowy, jednak zapoczątkowana walka konkurencyjna między siarką a pirytem doprowadziła do coraz większego wypierania siarki z przemysłu kwasu siarkowego i na przestrzeni kilkunastu lat prawie wszystkie fabryki przeszły na prążeń pirytów. Mimo tego produkcja siarki stale wzrastała dzięki silnie rosnącemu uprzemysłowieniu. W roku 1870 produkcja roczna wynosiła 200 tysięcy ton, w ciągu 20 lat wzrosła do 370 tys. ton.

Na skutek stałego wzrostu produkcji i rosnącej konkurencji między producentami siarki cena jej stale sukcesywnie malała i w roku 1895 osiągnęła swoje minimum 55 lirów.

Ta dumpingowa polityka cen spowodowała kryzys w przemyśle siarkowym i zachwiała opłacalność produkcji.

Celem „wysanowania” włoskiego przemysłu siarkowego powstało Anglo Silician Sulphur Co. Pierwszą czynnością trustu było ograniczenie produkcji i podciągnięcie ceny siarki do 78 lirów. W podwyżce ceny siarki Anglia była bezpośrednio zainteresowana, gdyż granica opłacalności przeróbki odpadkowego H_2S po sodzie metodą Chauce-Clausa wahała się około 55 lirów. Produkcja siarki sycylijskiej stale wzra-

stała, nastawiona głównie na rosnący eksport do USA i w roku 1900 osiągnęła swoje maksimum. Eksport siarki sycylijskiej w tym roku wynosił 521,5 tys. ton, z tego wyeksportowano do USA 147 tys. do Francji 98 tys., do Niemiec 30 tys., do Anglii 20 tys. ton. Całkowite załamanie produkcji siarki włoskiej nastąpiło na skutek wprowadzenia w USA metody Frascha. W roku 1904 eksport do USA skończył się praktycznie, a już w 1905 pierwsze partie siarki amerykańskiej ukazały się na rynku europejskim.

Monopolistyczna pozycja Włoch w produkcji siarki na świecie doprowadziła do kardynalnych zaniedbań technicznych, dlatego też siarka włoska nie mogła zupełnie konkurować pod względem ceny (nawet na rynku europejskim) z siarką amerykańską wydobywaną przez bardzo bogate przedsiębiorstwa nowoczesnymi metodami.

W tym okresie cena siarki amerykańskiej w Marsylii wynosiła 65 lirów, podczas gdy cena siarki włoskiej wahała się w granicach 100 lirów. Kryzys włoskiego przemysłu siarkowego pogłębiło jeszcze coraz silniejsze wypieranie siarki z produkcji kwasu siarkowego przez piryty hiszpańskie. W okresie pierwszej wojny światowej nie zaznaczyła się żadna zmiana na tym odcinku.

W r. 1923 nastąpiło porozumienie włosko-amerykańskie, w wyniku czego wyłoniło się Sulphur Export Association, które kontyngentowało eksport i ustalało ceny. Sycylia otrzymała pulę eksportową na poziomie 200 do 300 tysięcy ton.

Prymitywne metody eksploatacji na Sycylii pociągały za sobą poważne trudności utrzymania ceny (która zawsze była wyższa od amerykańskiej) i ulokowania siarki na rynkach światowych.

Celem modernizacji kopalń i wprowadzenia bardziej racjonalnych metod uzyskiwania siarki z rud zawiązało się w r. 1925 towarzystwo F. O. R. Z. A. producentów i właścicieli rafinerji siarki na Sycylii. Poprzez systematyczną poprawę warunków i metod pracy osiągnięto obniżkę kosztów i wzrost produkcji, która w roku 1930 wynosiła 350 tys. ton.

Najpoważniejszymi odbiorcami siarki sycylijskiej była wtedy Francja, Anglia, ZSRR i kraje skandynawskie.

W latach 1938 i 1939 zaznacza się dalszy wzrost produkcji siarki w związku z przygotowaniami do drugiej wojny światowej i wynosi odpowiednio 364 tys. ton i 426 tys. ton.

Świadczy to o dużych możliwościach wzrostu produkcji siarki we Włoszech, która z trudem konkuruje z potężnymi monopolami USA. W okresie wojny, z powodu częściowego zatopienia kopalń, braku energii elektrycznej i zahamowania eksportu, produkcja bardzo silnie spadła i wynosiła w latach 1942/43 zaledwie 93 tys. ton, a w latach 1943/44 — 94 tys. ton. Wywóz w roku 1944 stanowił tylko 21 tys. ton.

USA

Opanowanie idealnie przystosowanej do warunków lokalnych Luizjany i Teksasu metody Frascha spowodowało gospodarczą rewolucję na światowym rynku siarki.

Metoda ta mimo wielu braków (małe wykorzystanie pokładów, zużycie kolosalnych ilości energii na 1 t siarki) okazała się dla warunków miejscowych bezkonkurencyjnie tania, ze względu na występowanie w sąsiedztwie złóż siarki olbrzymich zasobów gazu ziemnego.

Tabela 2 ilustruje początki rozwoju przemysłu siarkowego USA.

Jeszcze lepiej dynamizm rozwoju przemysłu siarki w USA ilustruje fakt, iż od roku 1900 do roku 1940 z 9 kopalń wydobyto 45 milion. t siarki. Rok 1905 stał się rokiem przełomowym w historii rozwoju przemysłu światowego siarki. Od tego roku zaczyna się wypieranie siarki sycylijskiej ze wszystkich rynków świata. Włosi ze swoimi prymitywnymi metodami eksploatacji nie mogą konkurować z USA. Siarka amerykań-

ska na rynkach europejskich jest o połowę tańsza od sycylijskiej. Sytuacja ta znajduje swoje odbicie w udziale poszczególnych krajów w produkcji światowej siarki.

Tabela 2

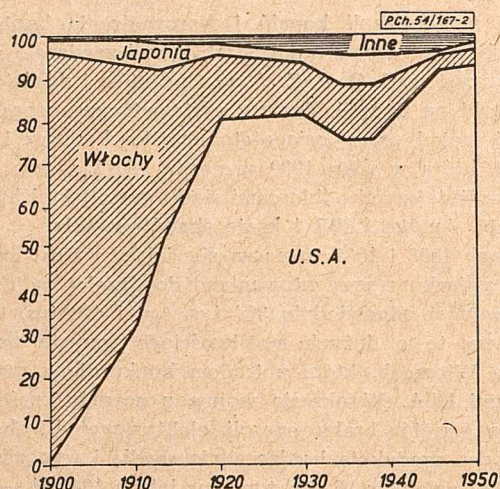
Rok	Produkcja w tonach	Import w tonach	Eksport w tonach
1890	0		
1891	1 090	113 000	
1901	6 980	178 000	
1903	35 000	194 000	
1904	129 000	131 000	
1905		70 000	3 000
1913	347 000	1 792	89 000

Tabela 3

Udział procentowy poszczególnych krajów w światowej produkcji siarki

Rok	1900	1910	1913	1920	1930	1934/38	1946	1950
USA	0,8	33,2	51,9	81,0	82,2	75,6	92,2	92,9
Włochy	96,1	60,2	40,5	15,1	12,0	12,8	3,3	3,6
Japonia	2,6	6,0	6,1	2,6	2,0	6,8	0,5	1,6
Inne	0,5	0,6	1,5	1,3	3,8	4,8	4,0	1,9

Jak wynika z tabeli 4 produkcja siarki na przestrzeni 50 lat naszego wieku wzrosła prawie dziesięciokrotnie.



Rys. 2. Graficzne przedstawienie udziału poszczególnych krajów w światowej produkcji siarki

Tabela 4

Światowa produkcja siarki w tys. ton

Rok	USA	Włochy	Japonia	Produkcja światowa
1900	3	526	14	545
1910	243	416	40	710
1920	1235	255	38	1560
1930	2600	370	62	3081
1940	2776	330	191	3395
1942	3517	227	168	4033
1944	3270	227	77	3746
1946	3923	141	21	4245
1950	5192	200	924	5590
1951	5278	—	9	—
1952	5293	250	—	—

Tabela 5

Światowe wydobycie pirytów w tys. ton

1900	1910	1920	1930	1940	1942	1944	1946	1950
3715	5100	3660	7474	5934	6203	4443	5247	9380
1590	2180	1565	3190	2570	2650	1895	2245	4000

w przeliczeniu na S

Tabela 6

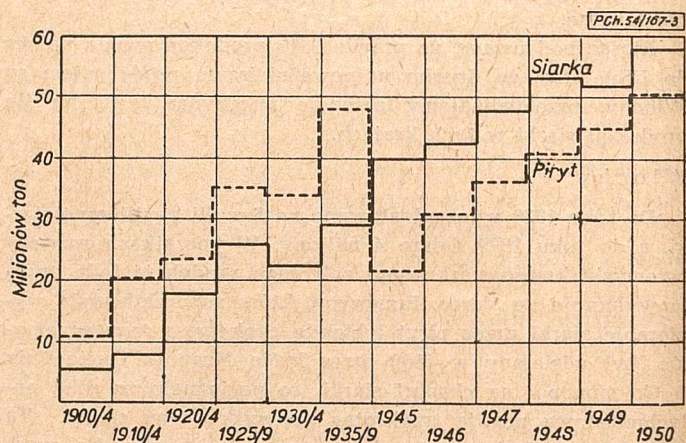
Światowa produkcja kwasu siarkowego w tys. ton

Rok	1900	1910	1920	1930	1940	1945	1950	1952
USA	940	1200	3750	4900	5200	8640	11550	
ogółem na świecie	4200	5000	10000	11300	15000		24120	29000

Tabela 7

Rok	1900	1910	1920	1930	1940	1950
Udział pirytu w prod. H_2SO_4 w %	116	134	48	86,5	52,5	51

Tak olbrzymi wzrost produkcji związany jest bezpośrednio z szalonym rozwojem przemysłu chemicznego, a w szczególności przemysłu kwasu siarkowego w pierwszej połowie XX wieku. Minimalny stosunkowo (2,5-krotny) wzrost produkcji

Rys. 3. Światowa produkcja siarki i pirytu (w przeliczeniu na S)¹⁴⁾

pirytu w tym samym okresie nie wynika z niedoboru tego surowca na świecie, gdyż samo tylko zagłębie na półwyspie Pirenejskim posiada zapasy rzędu 200 milionów ton siarki w pirycie, lecz z bardzo niskiej ceny siarki amerykańskiej, która wypiera piryty z produkcji kwasu siarkowego.

Porównanie wzrostu produkcji pirytów na przestrzeni ostatnich pięćdziesięciu lat ze wzrostem produkcji kwasu siarkowego (6-krotnym) wykazuje, że wzrost ten opiera się głównie na siarce. Zestawiony w tabeli 7 procentowy

Tabela 8

	Siarka	Piryt	Anhydryt
Surowce	6,03	5,25	2,00
Energia, robocizna	0,77	1,69	3,50
Generalia, koszty inne	0,70	1,77	1,63
Koszty handlowe	7,50	8,65	7,13
Amortyzacja	8,50	17,50	28,00

udział pirytu w produkcji kwasu siarkowego (przy założeniu, iż cały piryt przerabiany jest na kwas siarkowy) potwierdza to twierdzenie.

Z tabeli 7 widzimy, że w roku 1950 piryt pokrywa już tylko 51% produkcji kwasu siarkowego, podczas gdy w roku 1900 pokrywał ją w 116%. Drugim poważnym czynnikiem wpływającym na uprzywilejowane stanowisko siarki jako surowca w przemyśle kwasu siarkowego, jest taniość i prostota inwestycji fabryki opartej na tym surowcu oraz niski koszt jej eksploatacji. Dla zobrazowania tego przytoczymy za Guérin (11) porównawcze ceny 1 t kwasu siarkowego wyprodukowanego z różnych surowców w zakładzie o zdolności produkcyjnej 60,000 t/rok. (patrz tab. 8).

Schemat nowoczesnej fabryki kontaktowej kwasu siarkowego opartej na rafinowanej siarce odznacza się niebywałą prostotą, a więc i taniością (patrz rys. 5).

Stopioną siarkę spala się przy pomocy palnika identycznego z używanym do spalania olejów, powietrze do spalania suszy się przedmuchując przez wieżę zraszaną monohydratem, spalanie następuje w piecu komorowym. Gazy przechodzą przez kocioł utylizator, gdzie ochładzają się do 450°C, następnie są filtrowane przechodząc przez warstwę sileksu i dostają się do wężła kontaktowego. Po kontakcie gazy absorbowane są w wieży zraszanej kwasem 98%. W procesie tym oczyszczanie gazów jest nadzwyczajnie uproszczone, polega ono na osuszaniu powietrza i stosowaniu siarki czystej i możliwe suchej.

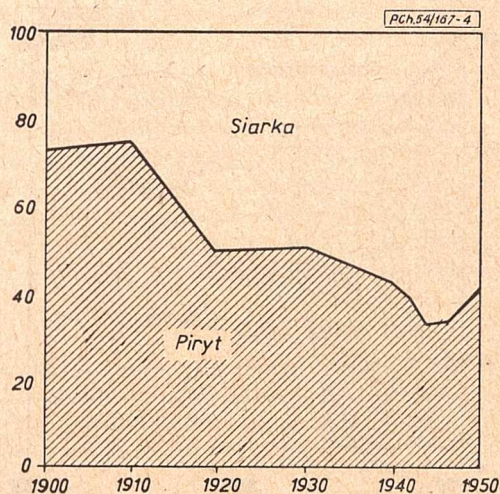
Gazy w wężle kontaktowym chłodzone są parą wodną, wymieniki ciepła spełniają rolę przegrzewaczy pary. Za wężłem gazy ochładzają się przechodząc przez ekonomizer.

Urządzenie takie o mocy produkcyjnej 100 t/24 h dostarcza około 100 t pary na dobę pod ciśnieniem 20 at. W instalacjach małych (rzędu 10 ton/24 h H_2SO_4) w zasadzie nie stosuje się kotłów utylizatorów lecz chłodzi się gazy powietrzem; siarkę topi się przy pomocy pary z zewnątrz względnie przy pomocy nagrzewnic elektrycznych. Amerykanie sygnalizują uruchomienie instalacji o zdolności produkcyjnej 50 t/24 h kwasu siarkowego opartej na nowej metodzie polegającej na spalaniu siarki przy pomocy palnika umieszczonego bezpośrednio w palenisku normalnego kotła. Powietrze stosuje się niesuszone w ilości niezbędnej do spalania siarki, uzyskane gazy zawierają 10 — 12% SO_2 . Ochłodzone w kotle przechodzą one przez filtr bezpośrednio na I półkę kontaktu. Po tym pierwszym stadium utlenienia do gazu dodaje się nową partię powietrza, które ochładza gaz kierowany na następną półkę; po drugim stadium znów dodaje się do gazu nową ilość powietrza itd. aż do uzyskania odpowiedniej przemiany. Gaz następnie opuszcza kontakt i przechodzi przez urządzenie barbotażowe, gdzie następuje absorpcja SO_3 . Po barboterze, który produkuje olej, gazy przechodzą przez zwiężkę Venturiego natryskowaną rozcieńczonym kwasem siarkowym, gdzie następuje aglomeracja mgły; kropelki zatrzymywane są w cyklonie. Urządzenie jest nadzwyczaj proste i posiada doskonałą wydajność. Siarka opanowała prawie całkowicie przemysł kwasu siarkowego w USA ze zrozumiałych względów (patrz tabela 9). Wypieranie pirytu z przemysłu kwasu siarkowego w krajach Europy zachodniej najsilniej zaznaczyło się w Wielkiej Brytanii, jako wynik jej zależności od Stanów Zjednoczonych. Nowe fabryki kwasu siarkowego budowała amerykańska firma Monsanto Chemical Works wg schematu przytoczonego, co jeszcze więcej pogłębiło zależność gospodarczą Anglii, gdyż metoda ta wymaga siarki o dużej czystości, jakiej nikt poza USA nie produkuje (włoska siarka nie nadaje się ze względu na zanieczyszczenia).

To ściśle uzależnienie angielskiej produkcji kwasu siar-

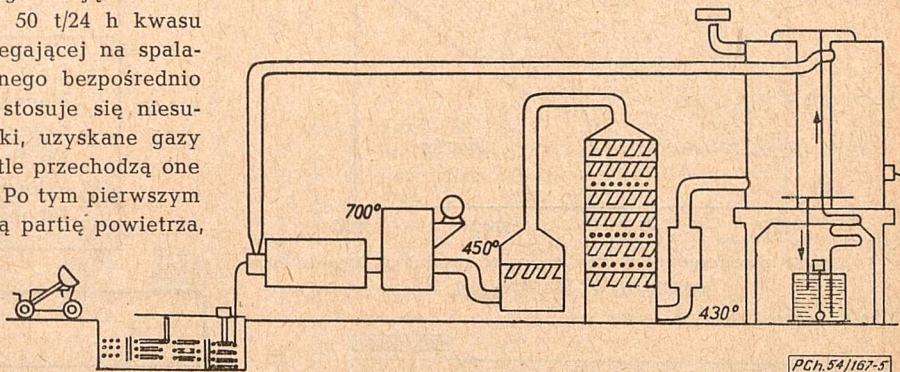
kowego było przyczyną silnego kryzysu w przemyśle angielskim w latach 1949/51, wywołanego przez zmniejszenie eksportu siarki amerykańskiej.

Analizując eksport siarki amerykańskiej należy zanotować stały jego wzrost do roku 1949 z załamaniami w okresie kryzysu światowego i drugiej wojny światowej; od roku 1949



Rys. 4. Wzajemny stosunek światowej produkcji siarki i pirytu (w przeliczeniu na S)

zaznacza się wyraźny spadek eksportu zarówno pod względem tonażu jak procentowo w stosunku do produkcji. Wielka Brytania w roku 1950 pokryła swoje zapotrzebowanie na siarkę w 80%, w nie mniejszym stopniu odczuły to inne kraje zmarszalizowane. Dlatego też kraje te gwałtownie przestawiają swój przemysł na inne surowce, jak piryty, anhydryt, czy masa pogazowa, co znalazło swoje odbicie w spadku udziału siarki w produkcji kwasu siarkowego. W W. Brytanii udział ten spadł z 55,3% w roku 1950 do 49,1% w roku 1951 (tabela 9).



Rys. 5. Schemat kontaktowej fabryki kwasu siarkowego opartej na siarce (11)

la 9). Edwards (14) widzi możliwości uniknięcia gwałtownych kryzysów oraz dalszego rozwoju przemysłu kwasu siarkowego Wielkiej Brytanii w coraz głębszej eliminacji siarki jako surowca na korzyść pirytu i anhydrytu.

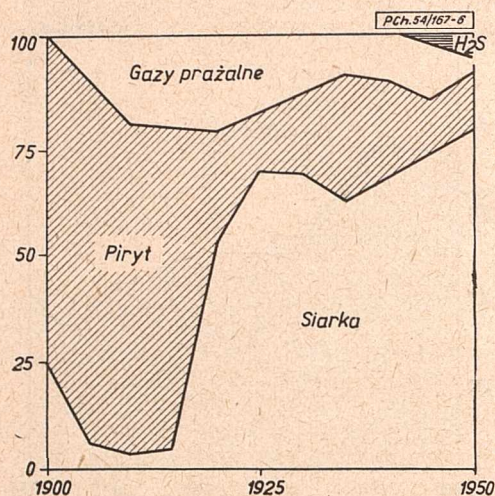
Tabela 9

Surowce do produkcji kwasu siarkowego w procentach

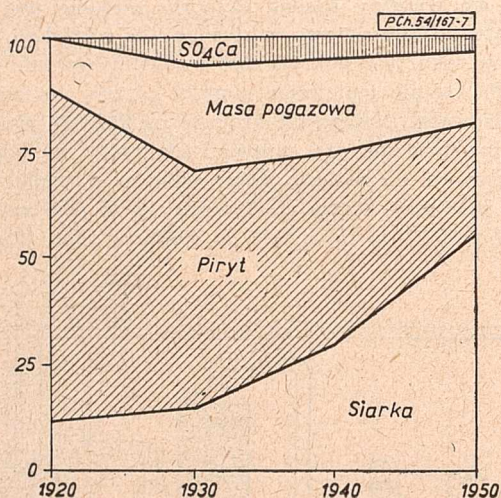
USA	1950 r.	Francja	1950r.	1951 r.
Siarka rodzima	75	Siarka	7,0	7,35
Siarka regener.	4,0	masa pogaz.	0,6	0,67
Piryty	13,1	Piryty	84,8	84,35
H_2S	1,2	Blenda	6,4	7,3
Gazy spalinowe	6,7	Gips	1,3	0,35
	100,0		100,0	100,0

Poza kwasem siarkowym najpoważniejszym konsumentem siarki jest przemysł papierniczy i włókien sztucznych. Tabela 12 podaje procentowe zużycie siarki przez poszczególne przemysły w różnych krajach.

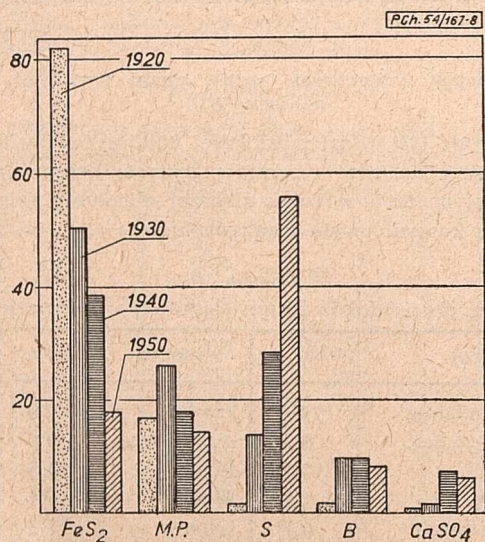
Nie można pominąć siarki uzyskiwanej na drodze chemicznej, czy to poprzez rozkład pirytów (Norwegia, Portugalia),



Rys. 6. Udział poszczególnych surowców w produkcji kwasu siarkowego w USA (11)



Rys. 7. Udział poszczególnych surowców w produkcji kwasu siarkowego w W. Brytanii (14)



Rys. 8. Surowce do produkcji kwasu siarkowego W. Brytanii (14)

Tabela 9

Wielka Brytania	1928	1938	1950	1951
Siarka rodzima	20,1	21,3	55,3	49,1
Masa pogazowa	25,6	20,3	14,0	19,9
Piryty	45,0	40,4	18,1	16,2
Blenda	9,3	11,6	7,5	8,8
Anhydryt		6,4	5,1	6,0
	100,0	100,0	100,0	100,0

Produkcja światowa	1948	1950	1952
Siarka rodzima	46,2	46,4	43,8
Piryty	42,0	41,5	44,1
Blenda	7,1	7,5	7,3
Masa pogazowa	1,7	1,8	2,2
CaSO ₄ i inne	3,0	2,8	2,6
	100,0	100,0	100,0

Tabela 10

Rok	Produkcja w tysiącach	Eksport ton	Eksport w % produkcji
1938	2432	601	24,7
1944	3280	700	21,3
1946	3900	1200	30,8
1950	5192	1441	27,8
1951	5278	1288	24,4
1952	5293	1225	23,2

Tabela 11

Konsumpcja siarki przez poszczególne kraje w procentach produkcji światowej

	1938	1950
USA	56,0	67,5
Kanada	2	6,0
Francja	6,1	2,65
W. Brytania	4,0	7,6
Włochy	5,0	1,7
Japonia	—	1,6

Tabela 12

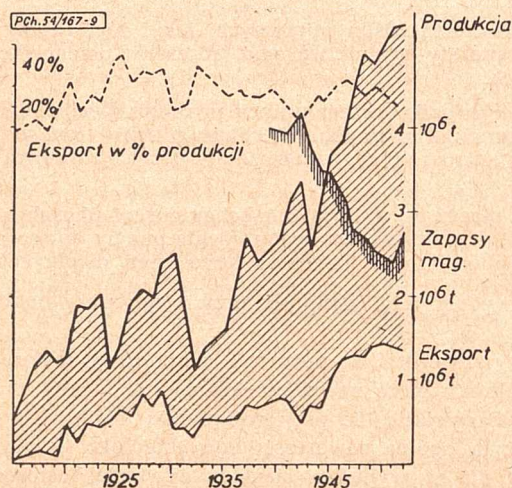
	USA	Wielka Brytania	Francja
Kwas siarkowy	71,0	76,0	26,0
Papier	11,0	0,4	—
Kauczuk	1,7	1,9	2,0
CS ₂	4,4	10,8	23,0
Rolnictwo	4,0	1,0	32,0
Inne	7,9	9,9	17,0
	100,0	100,0	100,0

Tabela 13

Produkcja siarki na drodze chemicznej przez poszczególne kraje w tys. ton

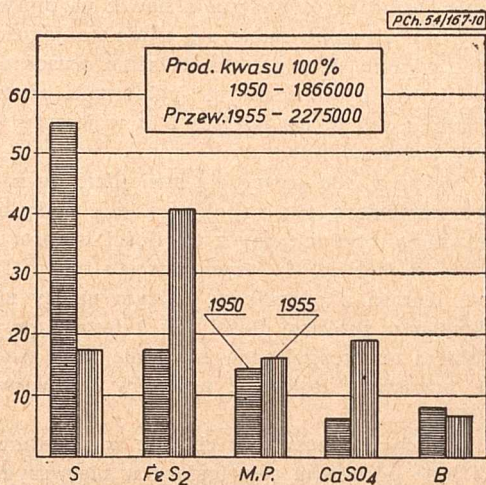
Rok	USA	Niemcy Zach.	W. Bryt.	Norwegia	Portug.	Szwecja
1938	—	—	—	110	—	—
1950	143	30	1,2	96	12	10
1951	184	—	—	—	—	—
1952	255	—	—	—	—	—

czy na drodze częściowego utleniania H_2S względnie redukcji SO_2 ; chociaż w ogólnej produkcji światowej nie wynosiła ona więcej niż 6% w roku 1950, jednak względy ekonomiczne oraz deficyt światowy siarki wpływają na stały wzrost tej produkcji szczególnie na drodze rekuperacji jej z różnych gazów odlotowych.



Rys. 9. Produkcja i eksport siarki elementarnej w USA (11)

Aby wyrobić sobie pełniejszy obraz znaczenia gospodarczego siarki, która w 65% w skali światowej przerabiana jest na kwas siarkowy, należy zapoznać się ze zużyciem tego kwasu przez poszczególne gałęzie przemysłu.



Rys. 10. Przewidywane zużycie surowców przez przemysł kwasu siarkowego w W. Brytanii (14)

Odkrycie w Polsce bardzo poważnych złóż siarkowych w warunkach socjalistycznej planowej gospodarki stwarza możliwości bardzo szybkiego rozwoju naszego przemysłu.

Efekty ekonomiczne płynące z zabezpieczenia nieograniczonego zaplecza surowcowego przede wszystkim dla przemysłu

kwasu siarkowego oraz innych przemysłów (np. włókien sztucznych) nie wymagają interpretacji. Możliwości kolosalnego rozwoju przemysłu kwasu siarkowego przy stosunkowo bardzo niewielkich nakładach inwestycyjnych (uproszczenie aparatury przy stosowaniu siarki), głębokie obniżenie kosztów produkcji kwasu siarkowego, przy równoczesnym odkryciu krajowych złóż fosforytów, stawiają w zupełnie nowym aspekcie produkcję kwasu fosforowego ekstrakcyjnego, produkcję skoncentrowanych nawozów fosforowych, amofosu itp. Realizacja tych wielkich historycznych zadań wymaga pełnej mobilizacji najlepszych polskich inżynierów i techników dla szybkiego rozpracowania metod wzbogacania i rafinacji siarki, opanowania techniki jej spalania i intensywnej pracy systemów produkcji kwasu siarkowego, rozpracowania nowych nawozów fosforowych i opanowania ich produkcji itd. Jak najszybsze i jak najpełniejsze wykorzystanie tak bogatej krajowej bazy surowcowej, której znaczenie zostało pod-

Tabela 14

Zużycie kwasu siarkowego w roku 1950 w %

Na całym świecie		USA	Francja	W. Brytania
Superfosfat	37	44,5	39	24
Siarczan amonu	13	13,5	17	14
Przemysł włókienniczy	8	12,5	8	12,5
Barwniki	1	8,2	2	12
Metalurgia	5	6,1	6	5,5
Inne	31	8,2	28	32,0
Przem. naftowy	—	5,0	—	—

kreślone w referacie Pierwszego Zastępcy Prezesa Rady Ministrów tow. Minca, powinno stać się naczelnym zadaniem każdego inżyniera, któremu leży na sercu skrócenie drogi do socjalizmu, do pełnego dobrobytu najszerzych mas społecznych.

Literatura

1. A. E. Fersmen, D. Kogen, Mineralnoje syrio zarubieżnych stran, Moskwa 1947
2. M. A. Mienkowski, Prirodnaja siera, Moskwa 1949
3. A. G. Betehtin, Mineralogija, Moskwa 1950
4. A. G. Betehtin, Kurs mineralogii, Moskwa 1951
5. T. P. Unanjans, Mineralnyje udobrienja, Moskwa 1949
6. K. M. Malin i współpr., Tiechnologia siernoj kisłoty, Moskwa 1950
7. Z. Koyberg, Mineralogija, Lwów 1929
8. B. Waeser, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Braunschweig 1930
9. F. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Berlin 1952
10. J. M. Lerolle, Chimie & Ind., 69, 435 (1953)
11. H. Guérin, Chimie & Ind., 71, 562 (1954)
12. G. Kuźniar, Przegl. Chem., 2, 510 (1938)
13. A. Bolewski, Przegl. Chem., 2, 512 (1938)
14. W. A. M. Edwards, Chem. Ind., (1952), 764
15. A. Fleck, Chem. Ind., (1952), 1184
16. L'O. E. C. E., L'Ind. Chim., (1953), 259

„Do sprawy uruchomienia wydobycia siarki rodzimej należy przywiązywać bardzo wielkie znaczenie.”

(z ref. tow. Minca na II Zjeździe PZPR)

Racjonalny asortyment nawozów fosforowych dla gleb polskich

H. Birecka i K. Boratyński

613.4(438):631.85

I. U. N. G. — Warszawa

Omówiono dotychczasowe wyniki badań w dziedzinie żywienia fosforem roślin uprawnych, jak i zachowania się związków fosforowych w glebie. Na tym tle wysunięto dezideraty rolnictwa pod adresem przemysłu odnośnie najracjonalniejszego asortymentu nawozów fosforowych.

Рассмотрены полученные донные результаты исследовательских работ, касающихся питания фосфором культурных растений и также поведения фосфорных соединений в почве. В связи с этим предложены сельским хозяйством промышленности desiderata потребностей и рационального ассортимента фосфорных удобрений.

The so far known results of investigating nutrients of cultivated plants as well as the behaviour of phosphor compounds in the soil have been discussed. In connection with that analysis the requirements put by agriculture to the industry concerning the most rational assortment of phosphorous fertilizers have been displayed.

Przed omówieniem potrzeb rolnictwa odnośnie nawozów fosforowych w ciągu lat najbliższych warto w krótkim zarysie podać wyniki dotychczasowych badań w dziedzinie żywienia roślin uprawnych fosforem, jak i zachowania się związków fosforowych w glebie, szczególnie tych, które stosujemy w postaci nawozów.

Wydaje się, że poznanie tych zagadnień jest pożądane, gdyż one właśnie w dużym stopniu decydują o zapotrzebowaniu rolnictwa na te lub inne ilości nawozów fosforowych oraz na te lub inne ich formy.

Fosfor występuje w roślinie głównie w postaci związków kwasu ortofosforowego. Głównym źródłem pokarmowym fosforu są mineralne sole kwasu fosforowego. Poza ortofosforanami roślina może pobierać zarówno piro jak i metafosforany. Zdolność pobierania metafosforanów została wykazana w kulturach sterylnych.

Na ogół w nawozach formy meta i piro działają tak samo jak formy orto (mamy tu jednak mało danych). Należy zaznaczyć, że metafosforany ulegają w glebie bardzo szybko hydrolizie do ortofosforanów (wg danych dotychczasowych, które wymagają sprawdzenia).

Wg dotychczasowego stanu naszej wiedzy bezpośredni udział organicznych związków fosforu w żywieniu roślin może być stosunkowo niewielki. (Obecnie prowadzi się badania w tej dziedzinie w szerokim zakresie).

Pobieranie fosforu z gleby przez roślinę zachodzi w ciągu długiego okresu czasu. U roślin zbożowych maksimum pobierania przypada na okres strzelania w źdźbło i kłoszenia, u roślin okopowych w drugim i trzecim miesiącu wegetacji.

Warto podać, że zboża przy plonie 15 q na ha pobierają około 15 — 20 kg P_2O_5 , ziemniak przy plonie 150 q na ha — około 50 — 30 kg P_2O_5 , burak przy 250 q na ha — 25 do 30 kg P_2O_5 , strączkowe przy 12 q na ha — 15 do 20 kg P_2O_5 , siano, koniczyny i lucerny przy plonie 40 q na ha — 25 do 30 kg P_2O_5 . Stosunek N do P_2O_5 w plonie większości roślin uprawnych wynosi 3:1, przy czym stwierdzone wahania tego stosunku są na ogół znacznie mniejsze niż stosunku N:K.

Gdyby brać pod uwagę dynamikę pobierania fosforu przez rośliny uprawne, to należałoby wyciągnąć wniosek, że powinniśmy zaopatrywać roślinę w ten składnik pokarmowy przez stosunkowo długi okres czasu, przy czym najintensywniej w drugim lub trzecim miesiącu wegetacji. Jednakże wniosek taki byłby niesłuszny. Już w latach dwudziestych stwierdzono, że okresem tzw. krytycznym, tj. okresem kiedy niedobór fosforu najbardziej wpływa na wysokość plonu, są pierwsze fazy wzrostu roślin. Przy niedoborze w tym okresie, nawet mimo intensywnego żywienia fosforem w okresie późniejszym, plon może obniżyć się bardzo silnie. Jednocześnie stwierdzono, że wystarczy u zbóż jarych żywić rośliny intensywnie w ciągu pierwszych sześciu tygodni wzrostu, aby nawet przy całkowitym wyłączeniu tego składnika w okresie późniejszym

rośliny wydały taki plon, jak przy ciągłym żywieniu fosforem.

Należy stwierdzić, że zawartość mineralnego fosforu w młodych roślinach może nawet przekraczać 50% całej zawartości fosforu. Oczywiście, że przy wyłączeniu fosforu w okresie późniejszym ogólna zawartość tego składnika w plonie jest mniejsza niż w wypadku ciągłego żywienia fosforem. Jeśli więc chodzi o wysokość plonu decydującym czynnikiem jest stopień zaopatrzenia w fosfor w pierwszych okresach rozwoju roślin, natomiast jeśli chodzi o jakość plonu — duży wpływ wywiera również stopień zaopatrzenia w okresie późniejszym. Ponieważ w warunkach glebowych, w warunkach produkcyjnych roślina przez cały okres wegetacji może pobierać i pobiera większe lub mniejsze ilości fosforu, przesunięcie nawożenia fosforowego wyłącznie nawet na pierwszy okres wegetacji nie powinno odbić się silnie na jakości plonu. Z tego więc wynika, że z punktu widzenia wysokości plonów możemy mówić o „luksusowym” pobieraniu przez rośliny fosforu, podobnie jak to ma miejsce i to w jeszcze większym stopniu przy potasie.

Można z całą pewnością stwierdzić, że największą produktywność fosforu, tzn. największą ilość masy na jednostkę tego składnika, otrzymujemy z tej ilości fosforu, która została pobrana w pierwszych fazach wzrostu roślin. Ten fakt powinien być jednym z czynników, którym należy się kierować przy określaniu zarówno ilości jak i formy nawozu fosforowego. Nabiera on szczególnego znaczenia, jeśli weźmiemy pod uwagę przemiany fosforu z nawozów po wprowadzeniu ich do gleby.

Należy zaznaczyć, że chociaż w literaturze naukowej znana była od dawna rola fosforu w pierwszym okresie wzrostu roślin, jednakże dopiero w ostatnich latach i to poraz pierwszy w ZSRR wyciągnięto z tego wnioski dla praktyki rolniczej. Nasze polskie doświadczenia z rzędownym stosowaniem małych dawek superfosfatu granulowanego pod zboża jare i ozime dały wyniki świadczące o tym, że przy dawce azotu wynoszącej 30 kg na ha, tj. przy nawet wysokim poziomie nawożenia azotowego, wystarczy 8 kg P_2O_5 w superfosfacie stosowanym rzędowo razem z nasionami, aby uzyskać taką samą zwyczaję plonu, jaką daje w tych warunkach superfosfat pylisty stosowany rzutowo w dawce 30 kg P_2O_5 na ha.

Jednakże należy stwierdzić, że nie wszystkie rośliny uprawne jednakowo reagują na omówiony sposób żywienia. To co wyżej było powiedziane odnosi się przede wszystkim do zbóż, chociaż w ramach roślin zbożowych istnieją również pewne różnice. Natomiast np. u buraków cukrowych stwierdzono, że okres krytyczny w stosunku do fosforu jest znacznie dłuższy i przypada również na późniejsze fazy rozwoju. Jeśli chodzi o ziemniaki i rośliny motylkowe, mamy mało wiadomości pod tym względem i trzeba raczej przypuszczać, że one również będą różniły się od roślin zbożowych.

Należy zaznaczyć, że zarówno u roślin przemysłowych jak i motylkowych stopień zaopatrzenia w fosfor w bardzo dużej mierze wpływa na jakość plonu. Specjalnego aspektu nabiera to u motylkowych, gdzie poprzez intensywne żywienie fosforem uzyskujemy dla rolnictwa znaczne ilości azotu z powietrza. Dlatego też jednym z pilnych zadań dla chemików rolnych jest dogłębne zbadanie żywienia i nawożenia fosforem wyżej wymienionych roślin uprawnych.

Roślina uprawna czerpie pokarm fosforowy z gleby: z naturalnego zapasu glebowego oraz z nawozu wprowadzonego do gleby. Należy zaznaczyć, że w pierwszym okresie rozwoju rośliny żywienie fosforem uzależnione jest przede wszystkim od łatwo przyswajalnych form fosforu w glebie. Dopiero w późniejszym okresie wegetacji rośliny mogą sobie dać radę z trudniej przyswajalnymi formami.

Możliwość zaspokojenia potrzeb fosforowych rośliny z zapasu glebowego jest bardzo różna, zależy bowiem od dwóch zasadniczych momentów:

- 1) od zasobności gleby w przyswajalne związki fosforu,
- 2) od zdolności samej rośliny czerpania fosforu z gleby.

Zasobność gleb w fosfor jest bardzo różna. Według Dmochowskiego ogólna zawartość P_2O_5 w naszych glebach waha się od 0,005% w piaskach do 0,14% w lessach, czarnoziemach i rędzinach. Stanowi to wahania od 150 do 4200 kg P_2O_5 na 1 ha (w warstwie ornej). Przeciętnie przyjmujemy zawartość około 0,1% P_2O_5 ogólnego w naszych glebach.

Fosfor występuje w połączeniach mineralnych i organicznych. W glebach próchnicznych (np. czarnoziemy) większość fosforu może występować w formach organicznych. Przeciętnie dla większości naszych gleb mineralnych przyjmuje się, że około 20 — 30% fosforu występuje w części organicznej gleby.

W części mineralnej spotykamy się przede wszystkim z trudno rozpuszczalnymi związkami fosforu z wapniem, jak hydroksy- i fluoroapatyt, albo też z zasadowymi lub kwaśnymi fosforanami żelaza i glinu. Stosunki między tymi związkami będą zależały od skały macierzystej i pH. Na glebach kwaśnych mamy dość znaczne ilości fosforanów półtoratlenków, na glebach obojętnych — fosforany wapnia.

Jednakże ilość fosforu ogólnego w glebie nie może służyć jako miernik zaopatrzenia rośliny w fosfor, albowiem tylko drobna część związków fosforu w glebie występuje w formach dostępnych dla roślin. Dlatego też zasobności gleby w pokarm fosforowy nie możemy mierzyć ilością ogólnego fosforu, ale ilością fosforu przyswajalnego. Stosunek ilości fosforu przyswajalnego do ogólnego jest bardzo różny i zależy od wielu czynników. Przy tym dla właściwej oceny możliwości żywienia się rośliny z glebowego zapasu fosforu trzeba także wziąć pod uwagę dynamikę procesów przechodzenia fosforu nieprzyswajalnego w przyswajalny i odwrotnie. Procesy te związane są ze zjawiskiem zarówno chemicznej jak i biologicznej sorpcji, zależą od zmian pH, działalności mikroflory i działania korzeni roślinnych.

Niewątpliwie zabiegami agrotechnicznymi, jak uprawa mechaniczna, wapniowanie, nawożenie organiczne i mineralne, można uruchomić w pewnym stopniu fosfor nieprzyswajalny. Najbardziej znane i opracowane pod względem skuteczności uruchomienia fosforu jest wapniowanie gleb kwaśnych oraz działania form i wysokości dawek nawozów azotowych.

Jeśli chodzi o zasobność naszych gleb w przyswajalne związki fosforu, to dotychczas mamy bardzo mało materiału badawczego. Niemniej jednak stwierdzamy już w nielicznych stosunkowo badaniach dość znaczne wahania: od mniej niż 1 mg P_2O_5 /100 g gleby (według metody Egnera) do ponad 20 mg P_2O_5 /100 g gleby. Na ogół można powiedzieć, że gleby w gospodarstwach indywidualnych są w większości wy-

padków znacznie uboższe w przyswajalny fosfor niż gleby w byłych majątkach obszarowych. Jest to skutek nierównomiernego stosowania nawozów w okresie międzywojennym.

Gleby zachodniej i północnej części Polski są na ogół zasobniejsze w przyswajalny fosfor niż gleby środkowej, wschodniej i południowej części kraju. Można szacunkowo przyjąć, jednak w dużym przybliżeniu, że około 30% naszych gleb uprawnych jest dobrze zaopatrzone w przyswajalny fosfor.

Jeśli chodzi o możliwości wykorzystania fosforu glebowego, szczególnie z form trudnoprzyswajalnych, można podzielić główne rośliny uprawne na kilka grup uszeregowanych według zwiększającej się zdolności korzystania z trudno-przyswajalnych związków fosforu:

- 1) len, jęczmień, prawdopodobnie rzepak,
- 2) pszenica jara, pszenica ozima,
- 3) owies, żyto,
- 4) buraki cukrowe, ziemniaki,
- 5) strączkowe (poza łubinem), trawy wieloletnie, seradela,
- 6) łubin, wieloletnie motylkowe.

Przy stosowaniu nawozów fosforowych, w odróżnieniu od innych nawozów, należy brać szczególnie pod uwagę procesy uwstecznienia ich w glebie. Jak wynika z wielokrotnych badań w wielu krajach, stopień wykorzystania fosforu z nawozu mineralnego przy corocznym ich stosowaniu wynosi około 15 — 30%, podczas gdy wykorzystanie azotu z nawozu azotowego wynosi 70 — 80%, potasu z nawozu potasowego około 60%. Świadczy to o bardzo małej produktywności nawozów fosforowych przy dotychczasowym sposobie ich stosowania. Przyczyny tego zjawiska leżą przede wszystkim w silnej zdolności gleb do chemicznego uwsteczniania fosforu, przy czym proces ten przejawia się w mniejszym lub większym stopniu we wszystkich glebach uprawnych. Największą zdolność do chemicznego uwstecznienia fosforu wykazują gleby kwaśne, przy czym fosfor uwsteczniony przez te gleby nie może wrócić do obiegu w ciągu nawet wielu lat. Dużą również zdolność uwstecznienia wykazują gleby obojętne i alkaliczne.

Również w glebach słabo kwaśnych mamy do czynienia z procesem uwstecznienia fosforu, choć w słabszym stopniu. Zależy to w głównej mierze od składu mineralogicznego części spławialnej gleby.

Należy zaznaczyć, że spośród nawozów fosforowych zawierających fosfor w formie przyswajalnej najszybciej ulega uwstecznieniu superfosfat, stosunkowo wolniej termofosfaty i tomasyna.

W związku z tym, szczególną uwagę trzeba zwrócić na możliwość zmniejszenia uwstecznienia chemicznego superfosfatu. Im większa jest jego powierzchnia zetknięcia się z glebą, tym większa jest intensywność jego uwstecznienia. Dlatego zmniejszenie powierzchni zbiorowej cząstek nawozu prowadzi do zmniejszenia procesu uwstecznienia i tym samym do lepszego jego wykorzystania przez rośliny. Osiągamy to przez:

- 1) granulację nawozu,
- 2) rzędowe jego umieszczenie.

Trzeba zwrócić uwagę, że rzędowe umieszczenie superfosfatu, jak to wyżej wspomniano, zapewnia poza tym dobre zaopatrzenie roślin w fosfor w pierwszym okresie rozwoju.

Z wyżej omówionego wynika, że przy stosowaniu różnych form nawozów fosforowych należy brać pod uwagę z jednej strony stopień rozpuszczalności fosforu zawartego w nawozie, a z drugiej strony odczyn gleby. Mianowicie superfosfat pylisty przy rzutowym stosowaniu i precypitat nadają się na gleby obojętne i słabo kwaśne. Superfosfat granulowany, szczególnie przy rzędowym wysiewie, nadaje się na wszystkie gleby. Termofosfaty łącznie z supertomasyną i tomasyną — na

gleby słabo kwaśne i kwaśne. Należy zaznaczyć, że wydaje się, iż termofosfaty typu supertomasyny na glebach obojętnych i alkalicznych należy również uważać za nawóz bardziej odpowiedni niż superfosfat. Termofosfaty innego typu (np. z serpentynem) wymagają pod tym względem szczegółowego zbadania. Mączka fosforytowa i kostna nadaje się na gleby kwaśne i bardzo kwaśne, w zależności od pojemności kompleksu sorpcyjnego.

Z punktu widzenia racjonalnego stosowania nawozów fosforowych należy również ustosunkować się do sorpcji biologicznej fosforu z nawozów, polegającej na przemianie mineralnego fosforu w fosfor organiczny przede wszystkim przez mikroorganizmy glebowe.

Fosfor zasorbowany biologicznie podobnie jak chemicznie zostaje wycofany z obiegu. Jednakże powrót jego do obiegu jest bez porównania szybszy niż w wypadku uwstecznienia chemicznego. Dlatego można by było pozwolić sobie na twierdzenie, że o ile przy rzutowym stosowaniu nawozów fosforowych nie możemy uniknąć procesu uwstecznienia, to należy traktować sorpcję biologiczną jako zabezpieczenie przed uwstecznieniem chemicznym i jako bardziej korzystną dla obiegu fosforu w rolnictwie.

Od jakich czynników będzie zależała sorpcja biologiczna?

Przed wszystkim od ilości substancji węglowej energetycznej znajdującej się w glebie. Dopiero określony stosunek między fosforem i węglem pozwoli na sorpcję biologiczną fosforu. Należy na marginesie zaznaczyć, że dla uwstecznienia biologicznego fosforu stosunek węgla do fosforu powinien wynosić mniej więcej 10:1. O ile ilość substancji energetycznej w glebie będzie mała, to niechybnie większość fosforu zostanie uwsteczniona chemicznie.

W jakim stanowisku w płodozmianie możemy się spodziewać mniejszego lub większego zapewnienia warunków uwstecznienia biologicznego? 1) Przed wszystkim w tych stanowiskach, gdzie stosujemy nawozy organiczne. 2) W stanowiskach wieloletnich motylkowych z trawistymi, które gromadzą w glebie stosunkowo dużą masę organiczną. 3) W stanowisku roślin motylkowych jednorocznych, gdzie następuje stosunkowo duże gromadzenie fosforu w resztkach pożywnych.

Wpływ substancji organicznej na zahamowanie procesu uwstecznienia chemicznego nie tylko przejawia się w procesach sorpcji biologicznej, ale również (jak wykazują ostatnie badania w ZSRR i Francji) w utrzymaniu fosforu w formie rozpuszczalnej, dzięki tworzeniu rozpuszczalnych związków fosforu z kwasami próchnicznymi.

Musimy się jednak zastrzec, że zagadnienie wpływu substancji organicznej na zwiększenie zasobności gleb w fosfor przyswajalny z nawozów mineralnych jest jeszcze w niedostatecznym stopniu zbadane. Dlatego też przed nauką polską stoi pilne zadanie dogłębnego zbadania tego problemu i wyciągnięcia konkretnych wniosków dla praktyki rolniczej.

Poza czynnikami gleby wpływającymi na efektywność nawozów, duże znaczenie mają również warunki klimatyczne, głównie ilości i rozkład opadów. Wykorzystanie fosforu z gleby jak i z wprowadzanych nawozów jest znacznie większe w rejonach o większej ilości opadów, niż w warunkach suchych. Produkcyjność nawozu jest również większa w warunkach wilgotniejszych. Dlatego też z powyższego punktu widzenia należy się spodziewać większej efektywności nawożenia w południowej i północnej części kraju.

Wszystkie wyżej wymienione czynniki będą oczywiście odgrywały dużą rolę we wpływie nawozów fosforowych na wzrost plonów. Jednakże nie wolno zapominać o olbrzymim wpływie stopnia zaopatrzenia rolnictwa w azot na efektywność nawozów fosforowych. Należy sobie zdać sprawę z tego,

że jednym z głównych czynników ograniczających produkcję rolniczą jest obecnie nie tyle fosfor, ile azot. Stan ten związany jest: 1) ze stosunkowo małą ilością azotu z nawozów przemysłowych przypadającą na 1 ha użytków rolnych, 2) z poważnymi stratami N zachodzącymi przy przechowywaniu i stosowaniu obornika, 3) ze stosunkowo małym arealem roślin motylkowych, 4) z niską wydajnością łąk i pastwisk.

Dlatego też z punktu widzenia nawozowego głównym czynnikiem zwiększającym nasze plony będzie azot. Rola fosforu będzie natomiast polegała: 1) na zapewnieniu maksymalnej produktywności jednostki azotu, 2) na zwiększeniu ilości azotu w rolnictwie poprzez nawożenie roślin motylkowych jak i użytków zielonych. Zwiększy to również i obieg samego fosforu w rolnictwie, nie mówiąc już o zwiększeniu ilości masy organicznej. Przy omawianiu potrzeb rolnictwa odnośnie nawozów fosforowych nie wolno również zapominać o roli tego składnika w podniesieniu żyzności samej gleby.

Zagadnienie fosforu jako czynnika żyzności gleby ma swoją długą historię. Głównymi orędownikami tej tezy jest szkoła niemieckich chemików rolnych. Nie będziemy szeroko omawiali tego zagadnienia, jednakże zaznaczymy, że głównymi argumentami dla poparcia tego stanowiska są:

- 1) wpływ fosforu na rozwój korzystnej dla rolnictwa mikrofłory,
- 2) wpływ fosforu na buforowość gleby,
- 3) wpływ nasycenia gleby przez fosfor na zmniejszenie jej zdolności do uwsteczniania tego składnika,
- 4) wpływ na strukturę gleby.

Jednakże stojąc nawet na stanowisku słuszności tych argumentów należy stwierdzić, że wpływ fosforu, wpływ wysokich dawek nawozów fosforowych na żyzność gleby może przejawiać się jedynie wtedy, kiedy wraz ze zwiększeniem zaopatrzenia rolnictwa w nawozy fosforowe będzie silnie podnoszony poziom agrotechniki, bilans azotu, zawartość substancji organicznej w glebie itd. Inaczej mówiąc przy stosunkowo niskich plonach, przy stosunkowo niewysokiej wydajności rolnictwa rola fosforu jako czynnika żyzności gleby jest znacznie mniejsza niż w wypadku wysokiego poziomu plonów.

Rzutuując te tezy na nasze konkretne warunki, należałoby wyciągnąć wniosek, że w chwili obecnej głównym celem zaopatrzenia rolnictwa w fosfor jest podniesienie wysokości plonów i w miarę możliwości podniesienie żyzności gleby poprzez: 1) zwiększenie areалу zasiewu i plonów motylkowych, 2) zwiększenie produktywności łąk i pastwisk.

W miarę zwiększania wydajności naszego rolnictwa rola nawozów fosforowych, z punktu widzenia ich wpływu na żyzność gleby, będzie się stale zwiększała i powinna w przyszłości być wzięta pod uwagę przez przemysł nawozowy.

Reasumując powyższe należy stwierdzić, że stosunek $N:P_2O_5$ w nawozach mineralnych może w najbliższym okresie czasu być większy u nas, niż to ma miejsce w wielu krajach europejskich, gdzie kształtuje się w sposób następujący:

Kraje*)	N kg/ha	P_2O_5 kg/ha
NRD	29,5	13,5
Niemcy Zach.	25,6	29,6
Austria	9,5	17,5
Francja	11,5	19,7
Dania	23,0	28,5
Norwegia	36,0	37,0
Belgia	47,2	50,0
Holandia	68,0	64,6
Włochy	7,8	16,2
Anglia	30,0	62,0

*) Dane dotyczą lat 1949/50/51.

Należy zaznaczyć, że stosunek $N:P_2O_5$ w krajach kapitalistycznych nie może być traktowany jako zgodny z rzeczywistymi potrzebami rolnictwa. Jest on w wielu wypadkach skutkiem prywatnej własności środków produkcji.

Na stosunek $N:P_2O_5$ w produkcji nawozów wpłynęły również proponowane przez nas stosowanie 8 kg P_2O_5 rzędowo pod rośliny zbożowe, ponieważ areal tych roślin stanowi ponad 50% ogólnego obszaru gruntów ornych.

Na podstawie wyżej wyłożonego oraz innych czynników, szczególnie trudności w samej produkcji nawozów, przyjmujemy następujące założenia dla określenia potrzeb rolnictwa dotyczących nawozów fosforowych na najbliższy okres czasu (na rok 1955 i 1960):

- 1) Należy zastosować takie ilości i takie formy nawozów fosforowych w rolnictwie aby:
 - a) uzyskać największą produktywność jednostki fosforu oraz wysoką jakość przede wszystkim roślin przemysłowych,
 - b) zwiększyć zaopatrzenie rolnictwa w azot poprzez zwiększenie plonów i arealu roślin motylkowych,
 - c) zwiększyć obieg fosforu i również azotu w gospodarstwie rolnym poprzez nawożenie łąk i pastwisk.

Podpunkty b i c, przy uwzględnieniu ogniwa strukturotwórczego płodozmianów Wiliamsa w miarę ich wprowadzenia, jednocześnie zapewniają stopniowe zwiększenie zarówno obiegu substancji organicznej w gospodarstwie jak i zawartości jej w glebie. Dlatego też w sumie powinny prowadzić do zwiększenia żyzności gleby. Oczywiście, że wyżej wymienione podpunkty przewidują zwiększenie bazy paszowej.

- 2) Ilości nawozów fosforowych powinny być uzależnione od łącznej ilości azotu, jakie rolnictwo będzie miało do dyspozycji. Wraz ze zwiększeniem produkcji nawozów azotowych oraz ze zwiększeniem arealu zasiewu roślin motylkowych, zaopatrzenie rolnictwa w fosfor powinno wzrastać, przy czym stopień zaopatrzenia w azot powinien decydować o stosunku $N:P_2O_5$ w nawozach mineralnych.
- 3) Zwiększenie zawartości przyswajalnego fosforu w glebie powinno być również oparte o mobilizację zapasu fosforu samej gleby. Mobilizacja tego fosforu może nastąpić przede wszystkim poprzez: 1) zwiększenie intensywności wapnowania gleb kwaśnych i 2) rozszerzenie uprawy roślin motylkowych.
- 4) Rejonizacja nawozów fosforowych zarówno z punktu widzenia ilości jak i formy powinna być oparta na znajomości typu gleby, zasobności jej w fosfor oraz jej odczynu. Wynika więc z tego konieczność jaknajszego zbadania naszych gleb na przyswajalny fosfor oraz na odczyn.

Zrealizowanie tego postulatu w dużej mierze wpłynie na efektywność stosowanych nawozów.

- 5) Rozdział nawozów fosforowych winien być dostosowany, poza warunkami glebowo-klimatycznymi, do struktury obsiewów przyjmując za zasadę:
 - a) Największe zaopatrzenie w fosfor — rośliny przemysłowe, a więc burak, oleiste, włókniste, (poza tym warzywa i sady), oraz motylkowe, przede wszystkim mieszańki strukturotwórcze.
 - b) Średnie zaopatrzenie w fosfor — łąki i pastwiska (o uregulowanych warunkach wodnych) i częściowo ziemniaki.
 - c) 8 kg P_2O_5 /ha rzędowo — rośliny zbożowe. W tym punkcie jednakże należy się zastrzec, że na glebach słabych, gdzie w płodozmianach zbożowe mogą

stanować nawet ponad 60% zasiewów, trzeba przewidzieć poza wyżej wymienioną dawką dla części zasiewów dodatkowo około 15 kg P_2O_5 /ha.

Przed przystąpieniem do omówienia konkretnych potrzeb rolnictwa w nawozy fosforowe podamy bilans fosforu naszego rolnictwa przy planach zaplanowanych na rok 1955. Oczywiście przeprowadzony przez nas bilans jest obciążony pewnym błędem. Jednakże warto się zorientować z jakiego rzędu liczbami mamy do czynienia, przyjmując nawet 20% błąd.

Z obliczeń naszych wynika, że z użytków ornych bez łąk i pastwisk ilość P_2O_5 pobranego z 1 ha wynosi średnio 20 kg rocznie. Biorąc pod uwagę ilość P_2O_5 , która pozostaje w gospodarstwie rolnym, z uwzględnieniem strat otrzymaliśmy, że deficyt na 1 ha wynosi przeciętnie 9,5 kg P_2O_5 ; jest to ta ilość fosforu, która wychodzi z obiegu rolniczego.

Jeśli wziąć pod uwagę wzrost ilości fosforu na glebach ornych dzięki łąkom i pastwiskom, to przyjmując bardzo skromnie przeciętną wysokość plonu 20 q siana rocznie z ha o zawartości 0,5% P_2O_5 wypadłoby, że na 1 ha gruntów ornych deficyt zmniejszyłby się o około 2 kg P_2O_5 i wynosiłby około 7,5 kg P_2O_5 /ha. Oczywiście trzeba pamiętać, że to zmniejszenie deficytu na gruntach ornych odbywa się kosztem łąk i pastwisk.

Jednakże podanych liczb nie należy uważać za miernik produkcji nawozów fosforowych z przyczyn następujących:

- 1) Ilość fosforu powracająca do gleby w postaci obornika jest tylko w pewnej części wykorzystana przez plony następne. Na podstawie wieloletnich doświadczeń przyjmuje się współczynnik wykorzystania w wysokości 30 — 35%.

- 2) Mineralne nawozy fosforowe przy corocznym stosowaniu również są tylko w pewnym stopniu wykorzystane. Jak już wyżej zaznaczyliśmy, współczynnik wykorzystania waha się od 15 do 30%. Niewykorzystane przez rośliny ilości fosforu przechodzą do zapasu glebowego, którego częściowe uruchomienie niewątpliwie występuje i zależy od wyżej omówionych czynników. Świadczą o tym wyniki badań i obserwacji w doświadczeniach statycznych.

Dane w tej dziedzinie są bardzo sprzeczne. Jest to jedna z najpilniejszych spraw, którą nauka musi rozwiązać, niestety sprawa długofalowa.

- 3) Przy bilansie fosforowym trzeba również brać pod uwagę możliwości uruchamiania fosforu samej gleby, jak również podglebia i podłoża.

Przeprowadzone przez nas obliczenia mogą być wykorzystane tylko dla ogólnej orientacji w obiegu fosforu i jego deficycie w rolnictwie.

Konkretne nasze propozycje na rok 1955 i 1960, przy uwzględnieniu trudności w produkcji nawozów fosforowych jak i przejściowego wyeliminowania części gleb zasobnych w fosfor z arealu nawożonego, byłyby następujące:

Rośliny zbożowe — proponujemy w zasadzie zastosowanie tylko 8 kg P_2O_5 na ha w postaci superfosfatu granulowanego. Zaznaczamy jednak, że ten sposób nawożenia jest wybitnie skierowany na żywienie rośliny. Z punktu widzenia zasobności gleby w fosfor należy go zaliczyć do ekstensywnego sposobu nawożenia. Dlatego też, jak już wyżej wspomnieliśmy, dla gleb słabych, gdzie uprawa roślin zbożowych przekracza 60% arealu obsiewów, przewidujemy ponadto stosowanie dodatkowo około 15 P_2O_5 na ha.

Ziemniaki — w ciągu najbliższych dwóch lat przewidujemy do nawożenia około 20% arealu ziemniaka dawką ± 20 kg P_2O_5 na ha; w 1960 r. — 75% arealu.

Rośliny przemysłowe — powinny otrzymać przeciętnie po 30 kg na ha.

Rośliny motylkowe, strączkowe, pastewne — w 1955 r. proponujemy nawoż. 50% arealu zasiewu po ± 20 kg na ha, w 1960 r. — 70% arealu.

Łąki i pastwiska. — Przy nawożeniu fosforem użytków zielonych jesteśmy w dość dużym stopniu niezależni od zaopatrzenia w azot. Dotyczy to przede wszystkim użytków zielonych na torfach. Z badań przedwojennych wynika, że przy użyciu stosunkowo wysokiej dawki, a mianowicie 48 kg P_2O_5 na ha, 1 kg P_2O_5 daje wyższą plon na torfach około 27 kg siana, na łąkach mineralnych otrzymano w tych warunkach przy zastosowaniu 20 kg N na ha — 11,3 kg siana. Jak więc z tego wynika produktywność fosforu na łąkach jest stosunkowo duża nawet przy słabym zaopatrzeniu ich w azot.

Biorąc pod uwagę, że będziemy przeznaczali na łąki mineralne coraz więcej azotu, proponujemy przeciętną dawkę od 15 — 20 kg na ha. Zaznaczamy jednocześnie, że fosfor zastosowany na łąkach i pastwiskach w dużej mierze przejdzie wraz z obornikiem i na pola orne.

Z obliczeń naszych wynika, że jeśli przemysł potrafi zapewnić dostarczenie rolnictwu odpowiednich ilości superfosfatu granulowanego, to stosunek N do P_2O_5 w r. 1955 wyniósłby 1:0,72, w r. 1960 — 1:0,77. Zaznaczamy, że o ile przemysł dostarczy mniejsze ilości superfosfatu granulowanego, dezyderaty nasze zwiększą się odpowiednio (1 kg superf. granul. = 2,5 kg sup. pylist.).

Proponowana przez nas produkcja nawozów fosforowych dotyczy fosforu przyswajalnego dla roślin, tj. rozpuszczalnego w wodzie, cytrynianie amonu i kwasie cytrynowym. Jeśli chodzi o mączkę fosforytową to dla przeliczenia trzeba przyjąć mnożnik od 1,5 do 2.

Dezyderaty nasze w stosunku do form nawozu będą odnosiły się do 1960 r.

Pod rozważę należy wziąć trzy formy nawozów: 1) nawozy zawierające fosfor w postaci rozpuszczalnej w wodzie — superfosfat, 2) nawozy zawierające fosfor rozpuszczalny w cytrynianie amonu i kwasie cytrynowym — precypitat i termofosfaty, 3) nawozy rozpuszczalne w kwasach mineralnych — mączka fosforytowa i mączki kostne.

Ponieważ badania ujawniły u nas poważne zasoby fosforytów, należy rozważyć kwestie, czy użyć ich jako surowca do produkcji nawozów fosforowych o formach przyswajalnych, czy też jako bezpośredniego nawozu w postaci mączki. Omówimy to zagadnienie na tle naszych dezyderatów w stosunku do mączki fosforytowej jako nawozu fosforowego. Biorąc pod uwagę warunki, w jakich nawóz ten przejawia swoje działanie, tj. odczyn i skład mechaniczny gleby oraz opady, należy stwierdzić, że znajdzie on u nas ograniczone zastosowanie. Może on być stosowany mianowicie w południowej części Polski, tj. w warunkach dużej ilości opadów, gleb kwaśnych i cięższych oraz na użytkach zielonych, na kwaśnych torfowiskach, które jednak występują u nas w małych ilościach. Ilości mączki fosforytowej, jakie można byłoby naszym zdaniem racjonalnie zastosować, można w przybliżeniu określić na około 30 — 40.000 t P_2O_5 , co odpowiada (przy uwzględnieniu rolniczej wartości fosforu w mączce fosforytowej) około 20.000 t przyswajalnego P_2O_5 .

Nasze wymagania w stosunku do jakości mączki fosforytowej są następujące:

1. Mączki fosforytowe winny posiadać odpowiedni stopień zmielenia. Normy radzieckie są następujące: pozostałość na sicie o średnicy 0,5 mm nie powinna przekraczać 3%, a pozostałość na sicie o ϕ 0,17 mm — 20%.
2. Mączki fosforytowe winny być produkowane z fosforytów miękkich o małej zawartości fluoru.
3. Procentowa zawartość P_2O_5 w mączkach fosforytowych nie powinna być niższa od 15% P_2O_5 , przy czym znaczenie domieszek w mączce fosforytowej zwiększa się wraz ze zmniejszeniem ilości zawartego w niej fosforu.

Ponieważ dotychczas nie mamy pewnych materiałów dotyczących możliwości otrzymywania mączki fosforytowej z różnych złóż fosforytów, zagadnienie to zastawiamy otwarte. Zajęcie stanowiska w tej sprawie zależy: 1) od jakości fosforytów, 2) od możliwości ich wydobycia, tj. od wydajności kopalni w najbliższej przyszłości, 3) od możliwości zastąpienia przez nie importowanego fosforytu, czy też apatytu. Zależy jednak konieczność jak najszybszego zorientowania się w jakości fosforytów zarówno z punktu widzenia czysto chemicznego jak również i chemiczno-rolniczego. Z punktu widzenia chemiczno-rolniczego, tj. możliwości zastosowania naszych fosforytów w postaci mączki fosforytowej, chcielibyśmy poza zawartością fosforu znać również i zawartość MgO , CaO , SiO_2 , CO_2 i F.

Jednakże nawet jeśli nasze fosforyty nadawały się jako nawóz bezpośredni, to należałoby wziąć pod uwagę stosunkowo ograniczone możliwości ich zastosowania oraz fakt, że 1 kg P_2O_5 w mączce odpowiada rolniczo 0,5 — 0,7 kg P_2O_5 w innych nawozach fosforowych. Dlatego też w tym wypadku nasze wymagania w stosunku do przemysłu musiałyby się odpowiednio zwiększyć. Jeśli w tych warunkach przemysł nie mógłby zadośćuczynić dezyderatom rolnictwa, a fosforyty nasze nadawałyby się do przeróbki, to oczywiście wolimy zrezygnować z mączki na korzyść termofosfatów.

Superfosfat

W związku z tym, że przy rzutowym wysiewie zarówno precypitat jak i termofosfaty typu supertomasyny dorównują w swym działaniu superfosfatowi, superfosfat przewidujemy przede wszystkim do rzędowego wysiewu pod rośliny zbożowe; musi on być w tym celu dostarczony w postaci zgranulowanej. Rolnictwo w dużym stopniu może dostosować się do możliwości przemysłu odnośnie produkcji tego nawozu.

Nie mniej jednak, jeśli dla przemysłu będzie korzystniej zwiększyć produkcję superfosfatu nawet do 50% całej produkcji P_2O_5 , to nie wnosimy tu żadnych zastrzeżeń. W związku z superfosfatem chcielibyśmy omówić kilka punktów, przede wszystkim korozyjne jego działanie na siewniki i wpływ na zdolność kiełkowania nasion. Z zagadnieniem tym wiąże się ściśle sprawa siewników kombinowanych do zbóż.

Korozyjne działanie superfosfatu granulowanego w głównej mierze związane jest z jego kwasowością. Obniżenie kwasowości, szczególnie powierzchni granul jest rzeczą konieczną, gdyż inaczej wysiew nawozu z ziarnem będzie w praktyce bardzo utrudniony. Wydaje nam się, że amoniakowanie granulatu jest jednym z lepszych sposobów zubożnienia. Oczywiście to amoniakowanie nie może prowadzić do zmniejszenia rozpuszczalności fosforu. Badania nad amoniakowanym superfosfatem granulowanym o zawartości 1% N są w toku. Ponieważ zubożnienie przy sposobie amoniakowania proponowanym przez Instytut Kwasu Siarkowego przebiega tylko na powierzchni granul, należy przypuszczać, że obniży ono korozyjne działanie nawozu i jednocześnie nie zmniejszy praktycznie stopnia wykorzystania fosforu. Jednakże całkowicie pewne stanowisko w tej sprawie będziemy mogli zająć po zakończeniu doświadczeń z superfosfatem amoniakowanym. Zaznaczamy, iż nie wyklucza to możliwości i celowości szukania innych sposobów zubożnienia powierzchni granul. Oczywiście, że wpływ superfosfatu granulowanego na siłę kiełkowania również związany jest z jego kwasowością. Obniżenie tej kwasowości równocześnie zmniejszy niebezpieczeństwo ujemnego wpływu na siłę kiełkowania przy łącznym wysiewie z nasionami.

Na działanie superfosfatu granulowanego przy rzędowym jego wysiewie (szczególnie łącznie z nasionami) duży wpływ ma wielkość granul. Z punktu widzenia rolniczego wysuwamy dezyderat, aby 80% granul miało średnicę od 2 do maksimum 4 mm. Takie rozmiary granul zapewniają najbardziej

równomierny wysiew mieszanki ziarna z nawozem. Zarówno granule o mniejszych jak i większych rozmiarach nie są pożądane.

Przy uwzględnieniu naszych dezyderatów odnośnie zubożenia nadmiernej kwasowości oraz odnośnie wielkości granul, sądzimy, że wysiew superfosfatu granulowanego może być przeprowadzany wraz z nasionami zbóż przy pomocy zwykłych siewników a nie kombinowanych, oczywiście przy ścisłym przestrzeganiu środków ostrożności przewidzianych przez instrukcję. Byłoby rzeczą bardzo pożądaną, aby móc aparat wysiewny tych siewników produkować nie z części żelaznych lecz z mas plastycznych. Uważamy to zagadnienie za jedno z najpilniejszych do rozwiązania przez Instytut Mechanizacji.

Kończąc omówienie superfosfatu należy zaznaczyć, że w pracach nad superfosfatem granulowanym należałoby się zająć sprawą zastosowania granulatów przy wysiewie roślin drobnonasiennych. Pożądane byłoby zbadanie możliwości zastosowania drobnych granulatów dostosowanych do wielkości nasion, raczej nie ze zwykłego superfosfatu lecz z superfosfatu podwójnego ze względu na zawartość w nim fosforu. Podkreślamy tu właśnie superfosfat podwójny, gdyż przy superfosfacie zwykłym stosunek ilości tego nawozu do ilości wysiewanego ziarna roślin drobnonasiennych jest zbyt duży i prowadzi do znacznego obniżenia siły kiełkowania.

Jeśliby rolnictwo miało otrzymać superfosfat w ilościach większych, tj. również i do użytku rzutowego, to biorąc pod uwagę lepsze w wielu wypadkach działanie formy granulowanej niż pylistej na glebach kwaśnych i słabo kwaśnych, ilości te także należałoby granulować.

Precypitat

Nie biorąc tymczasem pod uwagę strony ekonomicznej produkcji, należy stwierdzić, że precypitat posiada szereg cennych zalet rolniczych tak z punktu widzenia techniki stosowania, jak i skuteczności działania.

a) Jest nawozem wysokoprocentowym, w stanie czystym bezbalastowym. Mączka dolomitowa dodawana u nas dla uzyskania standardu 30% nie może być uważana za balast w ścisłym tego słowa znaczeniu. Koszty transportu wewnętrznego i zewnętrznego w gospodarstwie są przez to mniejsze niż nawozów niżej procentowych. Podobnie i magazynowanie, ze względu na trwałość produktu, jest mniej kłopotliwe i kosztowne.

b) Wysiewność jego jest bardzo dobra, a dzięki stosunkowo małemu ciężarowi objętościowemu (wynoszącemu wg Baranowa 0,85) i możliwości mieszania w zasadzie ze wszystkimi nawozami, stosunkowo wysoka zawartość P_2O_5 precypitatu nie stanowi zasadniczej trudności w równomierności wysiewu.

c) Precypitat nadaje się w ogólności na wszystkie gleby, zarówno lżejsze jak i cięższe, słabo kwaśne, obojętne. Jako nierozpuszczalny w wodzie ulega w mniejszym stopniu niż superfosfat związaniu w glebie na połączenia trudno dostępne dla roślin.

d) Precypitat nadaje się w zasadzie pod wszystkie rośliny. W naszych warunkach może być użyty wszędzie tam, gdzie będziemy stosować rzutowy wysiew nawozów fosforowych, zwłaszcza w wyższych dawkach.

Reasumując przedstawione wyżej cechy precypitatu należy stwierdzić, że z punktu widzenia rolniczego produkcja precypitatu mogłaby nawet osiągnąć taki poziom, by jego udział stanowił około 50% produkcji przewidzianej dla asortymentu nawozów rozpuszczalnych w kwasie cytrynowym. Jeśli jednak strona ekonomiczna produkcji i inne względy natury ogólnogospodarczej stoją na przeszkodzie podwyższeniu produkcji precypitatu, rolnictwo może zrezygnować ze zwiększenia

produkcji pod warunkiem wyprodukowania przez przemysł nawozowy równorzędnego pod względem działania i stosowania nawozu fosforowego. Biorąc pod uwagę zainteresowanie przemysłu produkcją precypitatu wraz z azotanem amonu (tzw. nitrofosu, tj. nawozu mieszanego) należy stwierdzić, że może on w najbliższej przyszłości znaleźć tylko ograniczone zastosowanie, a mianowicie pod rośliny przemysłowe i częściowo pod ziemniaki. Dlatego też produkcja jego nie mogłaby przewyższać 25 — 30 000 t P_2O_5 .

W związku z precypitatem nasuwa się myśl zbadania i to zarówno od strony technologiczno-ekonomicznej jak rolniczej zagadnienia produkcji i wartości fosforanu dwumagnezowego, wzgl. fosforanów magnezowo-wapniowych.

Jakkolwiek fosforan dwumagnezowy (jak wynika z danych literatury, przede wszystkim z doświadczeń niemieckich) nie ustępuje w swym działaniu nawozowym precypitatu, zagadnienie to jednak wymaga pełniejszego zbadania ze strony rolniczej.

Tomasyna stanowi produkt uboczny hutnictwa i dlatego wysokość jej produkcji jest ściśle związana z tym przemysłem, nie wchodzi w plany produkcyjne przemysłu chemicznego (nawozowego); mimo to musi być ona wzięta pod uwagę przy omawianiu bilansu nawozów fosforowych.

Tomasyna nadaje się na ogół na wszystkie gleby, jednak bardziej odpowiednimi dla jej stosowania są gleby kwaśniejsze. Efektywność jej działania (oceniana wg P_2O_5 rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym) jest wg polskich doświadczeń w pierwszym roku działania mniejsza niż superfosfatu i wynosi na glebach obojętnych 80% działania superfosfatu. Natomiast na glebach kwaśniejszych dorównuje superfosfatu, zwłaszcza jeśli zostaje umieszczona głębiej.

Procentowego udziału tomasyn w asortymencie pożądanym dla rolnictwa nawozów fosforowych nie da się ustalić, gdyż produkcja tomasyny jako produktu ubocznego jest związana przemysłem hutniczym, a z punktu widzenia ogólnej gospodarki nawozowej cała wyprodukowana ilość winna być zastosowana w rolnictwie.

Jako zagadnienie technologiczno-badawcze nasuwa się tutaj sprawa odpowiedniego uregulowania składu zużła celem możliwie znacznego podwyższenia zawartości fosforu, odpowiednio dla potrzeb rolnictwa.

Supertomasyna. Supertomasyna powinna wg polskich norm przy zawartości 29% P_2O_5 ogólnego zawierać co najmniej 27% P_2O_5 rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym. Supertomasyna nadaje się do wysiewu rzutowego w zasadzie na wszystkie gleby z przewagą w stosunku do superfosfatu na glebach kwaśnych, a także i alkalicznych. Prawdopodobnie stosować ją będziemy pod plug; nadaje się pod wszystkie rośliny. Nie posiadamy niestety doświadczeń polowych przeprowadzonych na większą skalę z supertomasyną obecnie produkowaną.

Jak wynika z własności supertomasyny oraz miejsca jej stosowania (roślina — gleba) jest ona nawozem fosforowym pożądanym dla rolnictwa i produkcja jej powinna dopełniać się z produkcją precypitatu do żądanej przez rolnictwo wysokości udziału nawozów typu fosforanu dwuwapniowego w ogólnym asortymencie nawozów fosforowych.

W zagadnieniu supertomasyny — obok czysto rolniczej techniki stosowania celem zwiększenia stopnia wykorzystania fosforanu — wyłaniają się jeszcze dwie dalsze sprawy o charakterze zarazem technologicznym i rolniczym. Pierwsza to kwestia otrzymywania i wartości rolniczej supertomasyny produkowanej ze zmniejszonym dodatkiem sody. Sprawa o tyle ważna, że soda jest artykułem deficytowym.

Druga sprawa to zagadnienie stopnia zmielenia oraz ewentualnej granulacji supertomasyny.

Granulacja supertomasyny, jak wykazały zgodnie zresztą z przewidywaniami teoretycznymi doświadczenia wazonowe, powoduje zdecydowanie gorsze działanie supertomasyny. Jest rzeczą słuszną, że przemysł zwrócił uwagę na stopień zmielenia. Polskie normy dla supertomasyny przewidują taki stopień zmielenia, by przynajmniej 80% materiału przechodziło przez sito o ϕ 0,08 mm. W związku z tym klinkier supertomasyny wychodzący z pieca rozdrabniany był w 2 młynach do przewidzianej normy.

Ten proces, pomijając znaczne zużycie energii i higienę pracy, stanowił wąskie gardło produkcji supertomasyny.

Należy zaznaczyć, że normy przemiału dla tomasyny przewidują grubszy stopień zmielenia, a mianowicie 80% (wg norm radzieckich 85%) powinno przechodzić przez sito o ϕ oczek 0,147 mm. Natomiast dla supertomasyny był przewidziany stopień zmielenia jak dla cementu. W dostępnej literaturze nie znaleźliśmy uzasadnienia takiego stopnia zmielenia i wydaje się, iż wynikało to stąd, że produkcja termofosfatu podjęta została w cementowniach (np. Niemcy) posiadających odpowiednie młyny i nastawionych na taki przemiał.

Na podstawie dotychczasowych doświadczeń można przypuszczać, że obecne wymagania co do stopnia zmielenia mogą być obniżone do norm przewidzianych dla tomasyny bez obniżenia wartości nawozowej. Z drugiej jednak strony winna być określona górna granica wielkości cząstek grubszych, a w każdym razie frakcji grubszych od 0,5 mm supertomasyna zawierać nie powinna.

Termofosfat serpentynowy (względnie termofosfat magnezowy).

Jak wspomniano wyżej przy produkcji supertomasyny stosuje się deficytową sodę. Z drugiej strony, jak podaje literatura, na drodze stapiania apatytów względnie fosforytów z minerałami magnezowymi (oliwinem, czy serpentynem) można otrzymać zasadowy nawóz magnezowy o dobrej przydatności rolniczej. Skłoniło to instytuty badawcze przemysłu chemicznego do zajęcia się tą sprawą i opracowania strony technologicznej procesu. Jako surowca użyto w tych badaniach apatytu i serpentynu ewentualnie nisko procentowych fosforytów. Próby laboratoryjne i półtechniczne dały pozytywne rezultaty, a uzyskane próbne partie nawozu przekazano do badań rolniczych. Wstępne wyniki tych badań są pozytywne. Wskazują one, że omawiane termofosfaty mogą dorównać działaniem supertomasynie, jednakże ostateczne stanowisko będziemy mogli zająć po przeprowadzeniu badań na szerszą skalę (są one prowadzone w ramach IUNGU).

Jak wynika z wyżej przytoczonych danych oraz z publikacji Akermana, nawóz ten będzie oparty o niskoprocentowe fosforyty krajowe. Zaletą jego jest prawie całkowita rozpuszczalność w kwasie cytrynowym przy odpowiednim stopniu zmielenia. Sądząc z danych literatury (prof. Gorbaczew) będzie on nadawał się (ze względu na swą zasadowość) przede wszystkim na gleby kwaśne. Wg Gorbaczewa badany przez niego nawóz (otrzymany metodą Melentjewa z koncentratu apatytowego, oliwinu, kalcytu i kwarcu o 26% ogólnego P_2O_5) wykazał dobre działanie na kwaśnych glebach północnych rejonów ZSRR, zwłaszcza na glebach torfowych, jako nawóz zastępczy. Zawartość w nim magnezu może mieć również pewne zalety.

Metafosforan wapnia

Jako problem badawczy na przyszłość wysuwa się sprawa zbadania możliwości produkcji w naszych warunkach metafosforanu wapnia i określenia jego przydatności rolniczej. Wg danych z literatury jest to nawóz o najwyższej procentowej fosforu ze wszystkich znanych nawozów fosforowych. Jest on wprawdzie nierozpuszczalny w wodzie, ale dobrze rozpuszczalny w kwasie cytrynowym i zawiera fosfor dobrze przyswajalny dla roślin. Zarówno strona technologiczna pro-

cesu otrzymywania metafosforanu, jak też jego wartość rolnicza nie są w naszych warunkach zbadane.

Wobec zdolności kwasu metafosforowego do tworzenia cząsteczek spolimeryzowanych, można przyjąć możliwość różnego zachowania się w stosunku do roślin fosforu z różnych polimerów metafosforanu i dlatego sprawa ta winna być dokładniej zbadana na tym produkcie, jaki będzie ewentualnie otrzymywany.

Wnioski

1. Wysokość produkcji nawozów fosforowych jak i postać w jakiej będą otrzymywane powinny zapewnić:
 - a) najwyższą produktywność jednostki fosforu oraz wysoką jakością przede wszystkim roślin przemysłowych,
 - b) zwiększenie stopnia zaopatrzenia rolnictwa w azot oraz zwiększenie obiegu zarówno azotu jak i samego fosforu (nawożenie roślin motylkowych oraz łąk i pastwisk), a zatem zwiększenie bazy paszowej
2. Wysokość produkcji nawozów fosforowych powinna być uzależniona od łącznej ilości azotu jaką ma rolnictwo do dyspozycji (nawozy azotowe + azot roślin motylkowych).
3. Zwiększenie zawartości przyswajalnego fosforu w glebie powinno być oparte o mobilizację zapasu fosforu w samej glebie (zwiększenie intensywności wapnowania gleb kwaśnych, rozszerzenie uprawy roślin motylkowych).
4. Zachodzi konieczność jak najszybszego zbadania naszych gleb na zawartość fosforu i odczyn. Poznanie zawartości przyswajalnego fosforu w glebie pozwoli na przejściowe wyeliminowanie części gleb zasobnych w fosfor z arealu nawożonego.
5. Rozdział nawozów fosforowych winien być dostosowany nie tylko do warunków glebo-klimatycznych ale i do struktury obsiewów przyjmując za zasadę:
 - a) największe zaopatrzenie w fosfor — rośliny przemysłowe oraz motylkowe — przede wszystkim mieszanki strukturotwórcze,
 - b) średnie zaopatrzenie — łąki i pastwiska o uregulowanych warunkach wodnych oraz ziemniaki,
 - c) 8 kg P_2O_5 /ha rzędowo — rośliny zbożowe. Z zastrzeżeniem, że na glebach słabych, gdzie w płodozmianach zbożowe mogą stanowić nawet ponad 60% zasiewów, należy przewidzieć dodatkowo dla części zasiewów około 15 kg P_2O_5 /ha.
6. Dezyderaty dotyczące nawozów fosforowych są następujące:
 - a) Do rzędowego wysiewu — superfosfat granulowany zubożony powierzchniowo.
 - b) Ilości mączki fosforytowej jakie można by racjonalnie zastosować wynoszą 30 — 40 000 t P_2O_5 , co odpowiada wartości rolniczej 20 000 t P_2O_5 w formie przyswajalnej.
 - c) Pozostałe ilości nawozów mogą być produkowane zarówno w postaci superfosfatu jak i nawozów rozpuszczalnych w kwasie cytrynowym (precypitat, termofosfaty, tomasyna), w zależności od ekonomicznych i technologicznych czynników.
7. Można uważać za dopuszczalny wysiew superfosfatu granulowanego zwykłymi siewnikami pod warunkiem:
 - a) uwzględnienia przez przemysł dezyderatów odnośnie wielkości granu i powierzchniowego ich zubożenia,
 - b) przestrzegania w rolnictwie instrukcji odnośnie rzędowego wysiewu superfosfatu wraz z ziarnem i warunków użytkowania siewników.

8. Uważamy za konieczne przeprowadzenie przez IMER w tempie jaknajszyszym badań nad:
 - a) możliwością produkcji aparatów wysiewnych siewników zwykłych z mas plastycznych,
 - b) siewników kombinowanych o dwóch skrzyniach, i wspólnej redlicy,
 - c) siewników kombinowanych o dwóch skrzyniach i oddzielnych redlicach.
9. Należy przyspieszyć badania nad stosowaniem superfosfatu granulowanego pod rośliny nie zbożowe oraz rozpocząć badania nad rzędownym wysiewem superfosfatu podwójnego granulowanego.

10. Możliwości zastosowania nitrofosu; tj. nawozu mieszanego (precypitat + azotan amonu) nie będą przekraczać w 1960 r. 30 000 t P_2O_5 .
11. Należy poddać rewizji dotychczas obowiązujące normy mielenia supertomasyny oraz obecny stopień zmielenia produkowanej supertomasyny.
12. Biorąc pod uwagę duże możliwości produkcji termofosfatu serpentynowego należy rozszerzyć i przyspieszyć badania nad tym nawozem.
13. Należy rozpocząć badania chemiczno-rolnicze nad metafosforanami wapnia.

Prace naukowo-badawcze

Metoda chromatopolarograficzna i jej zastosowanie

W. Kemula

545.84:545.33

Katedra Chemii Nieorganicznej Uniw. Warsz.

Opisano metodę chromatopolarograficzną, która stanowi zastosowanie metody polarograficznej do chromatografii. Podano otrzymane za pomocą tej metody wyniki i opisano aparaturę. Metodę zastosowano do oznaczania związków nieorganicznych i organicznych. Metoda pozwala na ilościowe rozdzielanie i oznaczanie minimalnych ilości mieszanin jonów oraz związków organicznych (izomerów).

Изложен хроматополярографический метод, который является применением полярографического метода к хроматографии. Изложены результаты полученные по этому методу и описана аппаратура. Метод применен к определению органических и неорганических соединений. По этому методу можно количественно отделить и определить минимальные количества смесей ионов и органических соединений (изомеров).

Chromato-polarographic method consisting in applying polarography to the chromatography has been described. The results obtained using this method have been given and the apparatus has been described. The method can be used for determining anorganic and organic compounds. It permits the quantitative separation and determination of minor amounts of ion mixtures and organic compounds (isomers).

Metoda polarograficzna jest obecnie jedną z najbardziej rozpowszechnionych metod fizykochemicznych stosowanych w chemii analitycznej. Dorównuje ona często a niejednokrotnie przewyższa metodę analizy spektralnej, która słusnie uchodzi za jedną z najbardziej czułych metod analitycznych.

Do analizy eluatu z kolumny chromatograficznej stosuje się liczne i różnorodne metody, oparte np. na pomiarze współczynnika załamania eluatu, jego gęstości, przewodnictwie, zmianach potencjału odpowiedniej elektrody, radioaktywności itd.

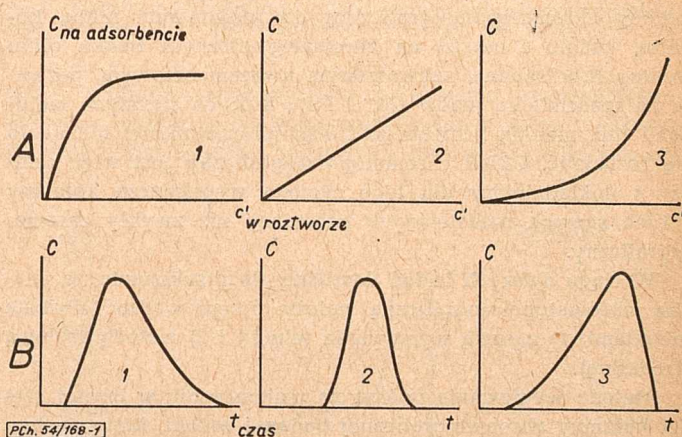
Metody polarograficznej nie stosowano dotąd do tego celu w tym stopniu na jaki zasługuje. Nadaje się ona lepiej niż wiele innych metod do badania wodnych roztworów i roztworów zawierających obok wody substancje organiczne, ponieważ pozwala na jednoczesne jakościowe i ilościowe oznaczanie mieszaniny polarograficznie aktywnych jonów i cząstek.

W przypadku stosowania kroplowej elektrody rtęciowej natężenie prądu dyfuzyjnego jest proporcjonalne do stężenia, zależność jest więc liniowa, gdy w przypadku pomiaru zmiany potencjału elektrody występuje zależność od logarytmu stężenia, co ogromnie utrudnia, a nawet uniemożliwia bezpośredni pomiar stężenia. Eksperymentator musi więc obliczać wtedy ilość substancji z objętości eluatu, a stężenie składnika z innych własności wyciekającego roztworu. Bardzo ważny jest również fakt, że potencjały półfali, charakteryzujące polarograficznie aktywne substancje, nie zależą od ich stężenia. Pozwala to nieomylnie określać rodzaj (jakość) substancji ukazującej się kolejno w eluacji.

We wszystkich dotąd używanych w chromatografii metodach należało określać ilość z objętości eluatu, a stężenie tej substancji z innych własności eluatu, które nie zawsze są liniową funkcją stężenia.

Od dawna wiadomo, że przebieg zmiany stężenia substancji eluowanej (wmywanej) z kolumny chromatograficznej

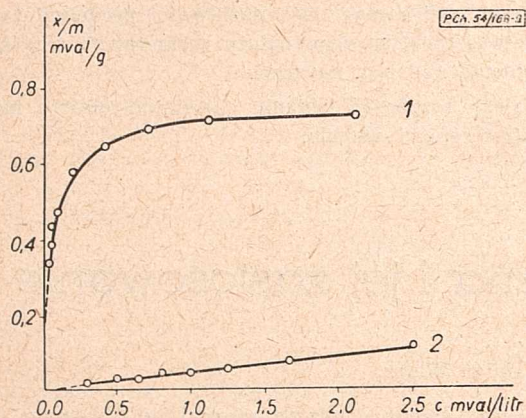
zależy od kształtu izotermy (rys. 1). Naszym celem było takie połączenie metody polarograficznej z chromatograficzną (1), aby wykorzystać i wzmoczyć dodatnie cechy obydwu metod, a — w miarę możliwości — wyeliminować lub co najmniej osłabić ich wady. W tym celu główną uwagę zwróciliśmy na możliwość selektywnego ilościowego oznaczania małych ilości substancji w ich mieszaninach.



Rys. 1. Kształt izoterm (A 1, 2, 3) a przebieg wymywania substancji z kolumny chromatograficznej (B 1, 2, 3) w zależności od czasu.

Po licznych próbach okazało się, że zastosowanie polarografii do chromatografii ma jeszcze tę zasadniczą zaletę, że również w przypadkach, gdy izoterma adsorpcji w nieobecności podstawowego elektrolitu ma kształt A 1 i A 3 (p. rys. 1), odbiegający od idealnego (A 2), przez dodanie wielokrotnego nadmiaru elektrolitu podstawowego adsorpcja maleje (2), ale przebieg jej staje się liniowy (jak to widzimy na rys. 2). W przypadku adsorpcji jonów np. Zn^{++} na Escarbo przebieg jest liniowy aż do stężenia 2,5 mval/litr.

Metoda polarograficzna umożliwia, jak to wynika z przytoczonego przykładu, bardzo dokładne zbadanie izoterm adsorpcji w zakresie małych stężeń również i w obecności nadmiaru elektrolitu. W ten sposób możemy określić stopień zablokowania powierzchni adsorbenta przez dodatek zmiennych ilości obcego elektrolitu oraz nieelektrolitów.



Rys. 2. Przebieg adsorpcji jonów Zn^{2+} na sulfonowanym węglu „Escarbo”: (1). Elektrolit podstawowy nieobecny. (2). Obecny 0,2 n NH_4Cl .

Zastosowaliśmy metodę polarograficzną również do dokładnego pomiaru współczynników podziału substancji między dwie fazy ciekłe. Wyniki te wprowadziliśmy do badań z dziedziny chromatografii podziałowej oraz do kombinacji polarografii z metodą wymywania przeciwpłukowego. W ten sposób ilościowo oznaczono mieszaniny o- i p-chloronitrobenzenów z dokładnością $\pm 1\%$ (3).

Obecnie zajmujemy się intensywnie badaniem zależności współczynników podziału od rodzaju substancji rozpuszczonych, rodzaju i składu rozpuszczalników, obecności soli nieorganicznych, pH itd.

Badania, które prowadziliśmy na kolumnach wypełnionych Al_2O_3 , Escarbo, wofatyty lub na paskach bibuły nieimpregnowanej i impregnowanej zawsze polegały na oznaczaniu składu eluatu (metoda „chromatogramu ciekłego”).

Już na początku badań wykazaliśmy (4), że zastosowanie metody chromatopolarograficznej do rozdzielania niklu, kobaltu, kadmu i miedzi na chromatograficznym tlenku glinu według Brockmanna, zakwaszonym kwasem octowym, pozwala na rozdzielenie jonów Cd^{2+} i Ni^{2+} , których starszymi metodami (np. metodą Schwabego i współpracowników) nie udało się rozdzielić. Układ chromatopolarograficzny jest więc czulszy i dokładniejszy dla tego samego wypełniacza kolumny i tych samych rozdzielanych substancji niż zwykły chromatograficzny.

W ciągu dalszych badań doszliśmy do przekonania, że analizę chromatopolarograficzną należy przeprowadzać dwiema metodami: 1) metodą wymywania (elucji) i 2) metodą czołową (frontalną).

Metoda wymywania polega na umieszczeniu w górnej części kolumny chromatograficznej badanej próbki, którą następnie przemywamy odpowiednim rozpuszczalnikiem.

Metoda ta jest bardzo wygodna, ponieważ do analizy potrzebna jest bardzo mała próbka. Np. wykazaliśmy (1), że można rozdzielić miedź i kobalt w próbce 0,5 ml 0,01 molarnego roztworu $CuCl_2$ i $CoCl_2$. Dziś jesteśmy w stanie oznaczać i rozdzielać ilości stokrotnie mniejsze.

Na tym przykładzie można wykazać wyższość kombinacji chromatografii z polarografią. Przy chromatografowaniu mieszaniny soli miedzi i kobaltu z kolumny wycieka początkowo kobalt, gdy na krzywej polarograficznej — przy bardziej dodatnich potencjałach — pierwsza redukuje się miedź. Jej nadmiar uniemożliwia oznaczanie kobaltu metodą polarogra-

ficzną, natomiast po przepuszczaniu przez kolumnę nadmiar miedzi staje się nieszkodliwy.

Metoda czołowa polega na stałym przepuszczaniu przez kolumnę badanego roztworu, który dolewamy w górnej części kolumny.

Część doświadczalna

Aparatura chromatopolarograficzna jest bardzo prosta (p. rys. 3).

Przebieg analizy można śledzić periodycznie lub ciągle. W pierwszym przypadku co pewien czas rejestrujemy cały polarogram, w drugim — można automatycznie rejestrować zmiany natężenia prądu w zależności od czasu i objętości perkolatu przy stałym napięciu. Metoda ciągła jest szczególnie wygodna gdy analizę robimy metodą czołową,

ponieważ na otrzymanych krzywych rejestracji (tzw. chromatopolarogramach) uzyskujemy zależność prądu granicznego (który jest proporcjonalny do stężenia jednego jonu lub ich sumy) od czasu lub objętości eluatu. W tym przypadku do rejestracji nie jest nawet potrzebny polarograf; wystarczy zwykła opornica suwakowa załączona jako potencjometr i odpowiedni galwanometr o czułości rzędu 10^{-7} A/mm (5).

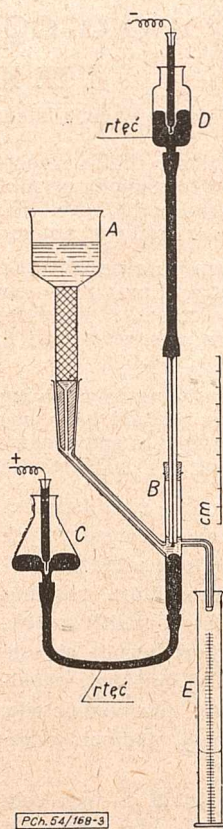
Jako wypełniaczy kolumny chromatograficznej używaliśmy Al_2O_3 aktywowanego sulfonowanego węgla Escarbo, wofatytyw, gumy i innych ciał.

Używaliśmy również bibuły Whatman No 4 czystej oraz impregnowanej strąconym $Al(OH)_3$.

Analiza związków nieorganicznych

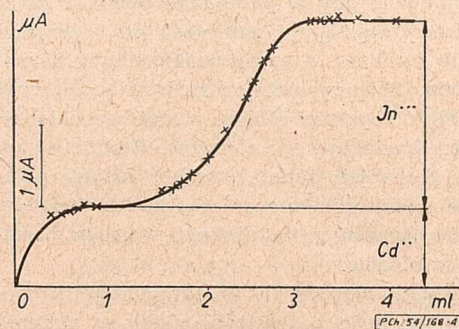
Jednym z problemów polarografii jest jednoczesne oznaczanie jonów nieorganicznych i związków organicznych o tym samym lub zbliżonym potencjale półfali.

Rys. 3. Schemat aparatury chromatopolarograficznej: A — kolumna chromatograficzna; B — naczynko chromatopolarograficzne; C — zbiornik na rtęć, mający na celu utrzymanie stałego poziomu rtęci tworzącej anodę; D — elektroda kroplowa; E — odbieralnik skalibrowany



Rys. 3

Takimi są np. pary jonów $Tl^{+} - Pb^{2+}$ i $Cd^{2+} - In^{3+}$. Ponieważ pary tych jonów różnią się wielkością naboju, spodziewać się można było różnej zdolności adsorpcyjnej. Okazało się (6, 7), że pasek bibuły długości 30 cm i szerokości 3 cm wystarczył, aby te jony rozdzielić (p. rys. 4).



Rys. 4

Rys. 4. Rozdzielenie jonów Cd^{3+} i In^{3+} na bibule. Roztwór podstawowy 0,2 n NH_4Cl .

Bibuła impregnowana świeżym $Al(OH)_3$ rozdziela jony podobnie jak chromatograficzny tlenek glinu (4), kolejność uka-

zywania się jonów kobaltu i kadmu w perkolacie jest odwrotna niż na tlenku glinu.

Możliwość impregnowania bibuły różnymi substancjami otwiera nowe możliwości rozdzielania substancji metodą strącania, adsorpcji lub podziałową.

Rozdzielenie kadmu i niklu przeprowadzono również na kolumnie wypełnionej wofatytem (8) (p. rys. 5).

Metoda chromatopolarograficzna umożliwia zbadanie własności adsorbentów. Na niektórych wypełniaczach kolumn rozdzielanie można powtarzać wielokrotnie z tym samym wynikiem, na innych nie, jak to ma np. miejsce na chromatograficznym tlenku glinu (p. rys. 6).

Sądzymy, że przepływający przez kolumnę kwas octowy rozpuszcza obecne w tlenku glinu węglany, dzięki czemu zmienia się charakter rozdzielania, który początkowo jest raczej osadowy a nie wymienny.

Stosując do badań sulfonowany węgiel aktywowany (Escarbo zawierający grupy SO_3H , COOH i OH) zauważyliśmy tworzenie się nowego stopnia przed wysyceniem adsorbenta (p. rys. 7).

Wzrost tego stopnia odpowiada ustaleniu się wartości pH. Na razie nie zbadaliśmy dokładnie przyczyn takiego przebiegu krzywej, jest jednak bardzo prawdopodobne, że powstawanie tego stopnia odpowiada wysyceniu pewnej grupy funkcyjnej Escarbo.

Kolumny chromatograficznej można również użyć do zagęszczenia nieorganicznych jonów, a po ich wyparciu z kolumny, odparowaniu i zagęszczeniu w małej objętości można wykonać analizę polarograficzną i oznaczać w ten sposób znacznie mniejsze ilości substancji, niż bezpośrednimi metodami mikrochemicznymi.

Analiza substancji organicznych

Analiza mieszanin substancji organicznych napotyka na trudności podobne, a nawet większe niż substancji nieorganicznych, ponieważ substancje organiczne nie tworzą łatwo związków kompleksowych umożliwiających rozdzielanie polarograficzne.

Duży wpływ na zachowanie się substancji organicznych ma pH roztworu.

Z tego wpływu korzystamy przede wszystkim dla stworzenia warunków rozdzielania mieszanin tych substancji.

Bezpośrednia analiza polarograficzna mieszanin organicznych jest praktycznie niemożliwa, jeżeli składniki mają ten sam lub zbliżony potencjał półfali. Zastosowanie metody chromatopolarograficznej pozwala to zadanie rozwiązać.

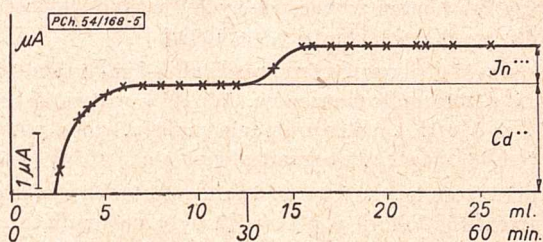
Możemy rozróżnić tutaj dwa przypadki.

Pierwszy, gdy mamy zadanie rozdzielania związków o tym samym potencjale półfali różniących się znacznie budową. W tym wypadku chromatograficzny rozdział zwykle nie jest trudny. Trudniejszy jest drugi przypadek, gdy rozdzielić należy związki o bardzo podobnej budowie, jak to ma miejsce np. w przypadku rozdzielania izomerów.

Na ogół o możliwości rozdziału adsorpcyjnego decyduje różnica momentów dipolowych badanych związków, o możliwości rozdziału podziałowego — różnica współczynników podziału analizowanych substancji między dwie fazy ciekłe.

Zbadaliśmy zachowanie się szeregu układów. Najlepsze wyniki osiągnięto stosując metodę chromatopolarografii podziałowej. Do tego celu trzeba na stałym wypełniaczu kolumny wytworzyć nieruchomą fazę ciekłą, która z cieczą (roztworem analizowanym) przepływającą (ruchomą) tworzyłaby dwie fazy, w których substancje analizowane kolejno osiągałyby stężenia odpowiadające stałej podziału k . Jeżeli analizę robimy metodą wymywania w miarę przepływu kolejno obok co raz to dalszych partii unieruchomionej fazy ciekłej następuje rozdzielanie się substancji. Jeżeli analizę robimy me-

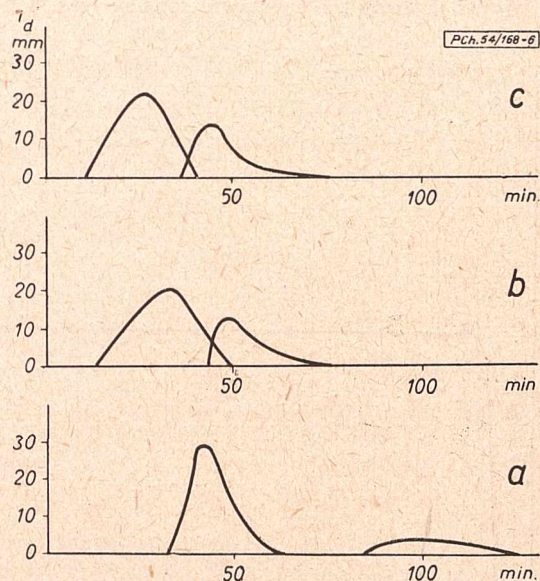
todą c z o ł o w ą, po wysyceniu jednym składnikiem następuje po pewnym czasie ukazywanie się jednego, następnie dwu lub kolejno kilku składników jako ich suma. Zwykle substancje rozdzielane przesuwają się wzdłuż kolumny tym wolniej,



Rys. 5. Rozdzielenie jonów Cd^{2+} i In^{3+} na kolumnie wofatytywowej.

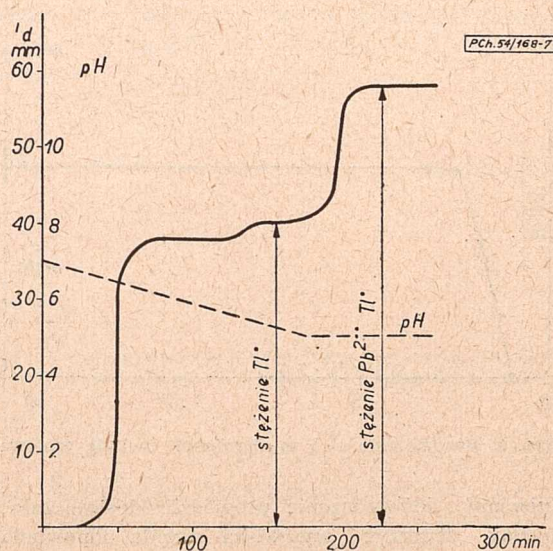
im wyższa jest wartość współczynnika podziału między fazą nieruchomą a ruchomą.

W naszym przypadku zadanie było szczególnie trudne, gdyż w chromatopolarografii substancjom badanym winien towa-



Rys. 6. Rozdzielenie jonów Co^{2+} i Cu^{2+} metodą wymywania na tlenku glinu. Krzywe: a — poraz pierwszy, b — po raz drugi, c — po raz trzeci.

rzyszyć elektrolit niezbędny do zwiększania przewodnictwa roztworu. Zmusza to do dobierania układów, które niektórzy nazywają chromatografią podziałową „odwrotną”. Znaczy to,



Rys. 7. Rozdzielenie Tl^{+} i Pb^{2+} na wodorowym Escarbo 0,002 n Tl^{+} i Pb^{2+} , 0,001 n HCl , 0,2 n NH_4Cl .

że unieruchomioną fazą ciekłą nie może być ciecz polarna, np. woda, lecz niepolarna lub słabo polarna substancja organiczna.

Najlepsze wyniki uzyskaliśmy unieruchamiając na gumie chloroform lub heptan wobec wodnych i wodno-metanolowych roztworów w charakterze fazy ruchomej.

Jako przykłady rozpatrzmy rozdział o-, m- i p-nitrofenoli oraz o- i p-chloronitrobenzenów. W 10% roztworze etanolu przy pH = 6 orto i metanitrofenole mają zbliżone potencjały półfali (−0,48 i −0,49 V), paranitrofenol nieco różny (−0,61 V).

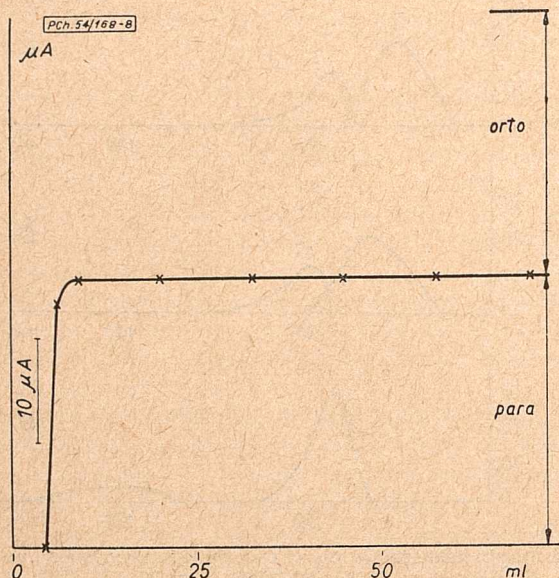
Wartości współczynników podziału nitrofenoli między chloroform i roztwór buforu o pH = 7,2 były następujące:

$$k_{orto} > 100$$

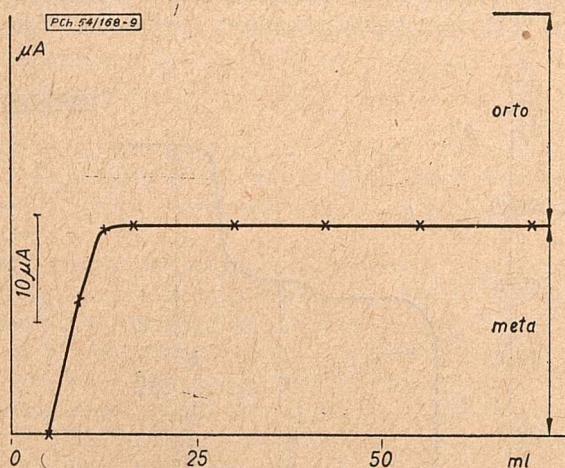
$$k_{para} = 2,40$$

$$k_{meta} = 0,32$$

Z tych wartości wynika, że oddzielenie orto od meta lub para-związku nie jest trudne. Najprościej oznaczyć jeden z nich wprost, a drugi na podstawie różnicy (rys. 8 i 9).



Rys. 8. Rozdzielanie o- i p-nitrofenoli metodą czołową.

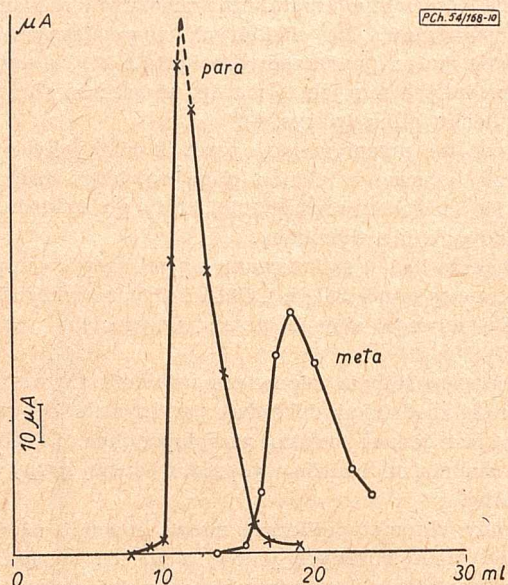


Rys. 9. Rozdzielanie o- i m-nitrofenoli metodą czołową.

Gdybyśmy doświadczenie prowadzili dostatecznie długo, moglibyśmy zmierzyć wysokości stopnia odpowiadającego orto-izomerowi. Do tej analizy wystarczyło 0,5 g nośnika. Szybkość przepływu wynosiła 9 ml/godzinę; pH = 6,7. Z rys. 10

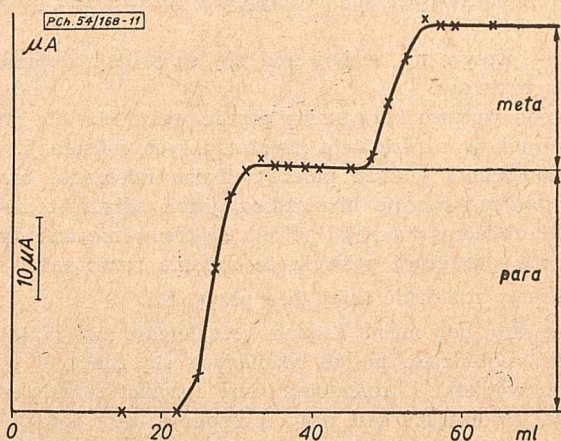
wynika, że metodą wymywania nie dało się dobrze rozdzielić tych izomerów, jeżeli użyto 1 g nośnika.

O wiele trudniejszym zadaniem, jak to wynika z wartości współczynników podziału, było rozdzielanie meta i paranitrofenoli. Dopiero użycie 2,5 g nośnika pozwoliło oznaczyć obok siebie te izomery metodą czołową (p. rys. 11).



Rys. 10. Rozdzielanie p- i m-nitrofenoli metodą wymywania.

Dalszym przykładem może być rozdział izomerów: orto- i para-chloronitrobenzenów. Ich potencjały półfali wynosiły: −0,91 i −0,87 V. Stosując chloroform nie uzyskano rozdziału, lecz zaledwie odkształcenie krzywej. Natomiast użycie heptanu pozwoliło oznaczyć je dobrze, zarówno metodą wymywa-



Rys. 11. Rozdzielanie p- i m-nitrofenoli metodą czołową.

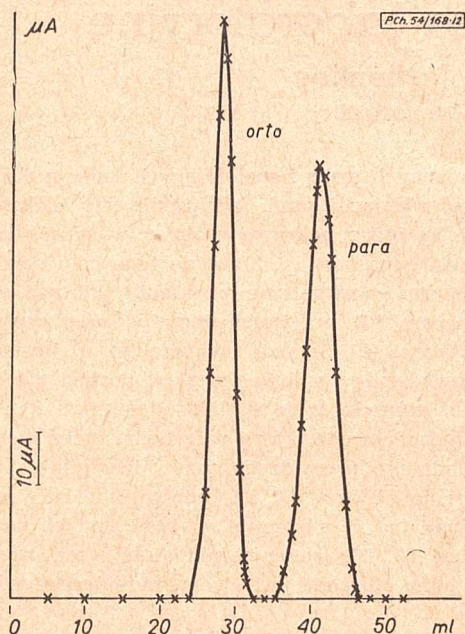
nia, jak też czołową. Dopiero użycie 7 g nośnika umożliwiło dobry rozdział (p. rys. 12 i 13). Szybkość przepływu roztworu wynosiła 20 ml/godzinę.

Aby ułatwić żmudne śledzenie i notowanie przez obserwatora analizy metodą wymywania i czołową zastosowaliśmy proste urządzenie, które rejestrowało ten sam wynik na papierze światłoczułym (rys. 14). Czas trwania całego doświadczenia wynosił około 2,5 godzin.

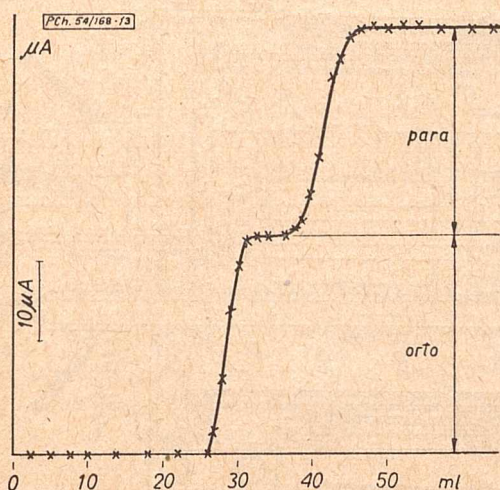
Oprócz przytoczonych przykładów zbadaliśmy i uzyskaliśmy rozdział mieszanin orto i para-nitroaniliny.

Dalsze badania różnych innych układów są w toku.

Metoda chromatopolorograficzna otwiera nowe możliwości ilościowej analizy mieszanin substancji nieorganicznych i orga-



Rys. 12. Rozdzielanie o- i p-chloronitrobenzenów metodą wymywania.

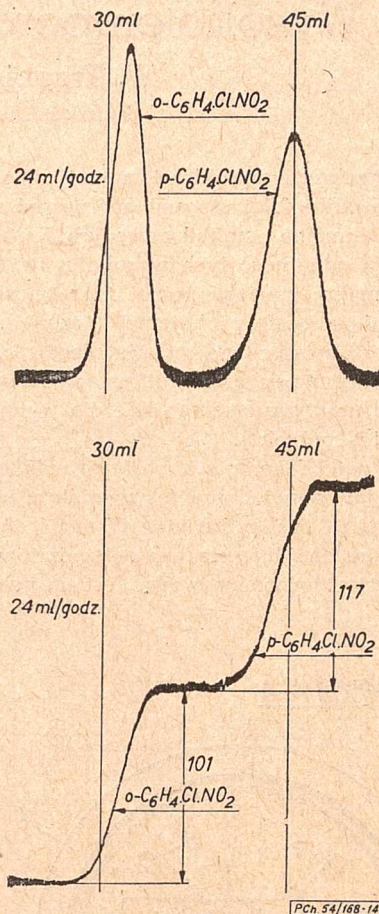


Rys. 13. Rozdzielanie o- i p-chloronitrobenzenów metodą czołową.

nicznych. Dodać należy, że do rozdzielenia braliśmy około 3 mg mieszaniny substancji organicznych. Jedna setna tej ilości może również wystarczyć do wykonania analizy.

Dalsze systematyczne badania są w toku.

Otrzymano 26.VI.54



Rys. 14. Fotograficzna rejestracja rozdzielenia o- i p-chloronitrobenzenów metodą wymywania i czołową.

Literatura

1. Kemula W., Roczniki Chem. **26**, 281 (1952)
2. Kemula W., Połoński R., w przygotowaniu do druku
3. Kemula W., Buchowski H., Roczniki Chem. **28**, 303 (1954)
4. Kemula W. i Górski A., Roczniki Chem. **26**, 639 (1952)
5. Kemula W., (p. str. 365) „Podręcznik do ćwiczeń z chemii fizycznej” pod redakcją W. Świętosławskiego, PWN, Warszawa, 1952
6. Kemula W., Roczniki Chem. **26**, 694 (1952)
7. Kemula W. i Breiter K. w przygotowaniu do druku
8. Kemula W. i Zaborski B., w przygotowaniu do druku
9. Kemula W., Sybilska D. i Geisler J., w przygotowaniu do druku.

Inżynierowie i Technicy

zwiedzajcie

KRAJOWĄ WYSTAWĘ WYNAŁAZCZOŚCI i POSTĘPU TECHNICZNEGO
we Wrocławiu

Wystawa czynna będzie do końca września

Wysokotemperaturowe piece laboratoryjne

W. Trzebiatowski, J. Berek i J. Niemiec

Katedra Chemii Nieorganicznej I Pol. Wrocławskiej

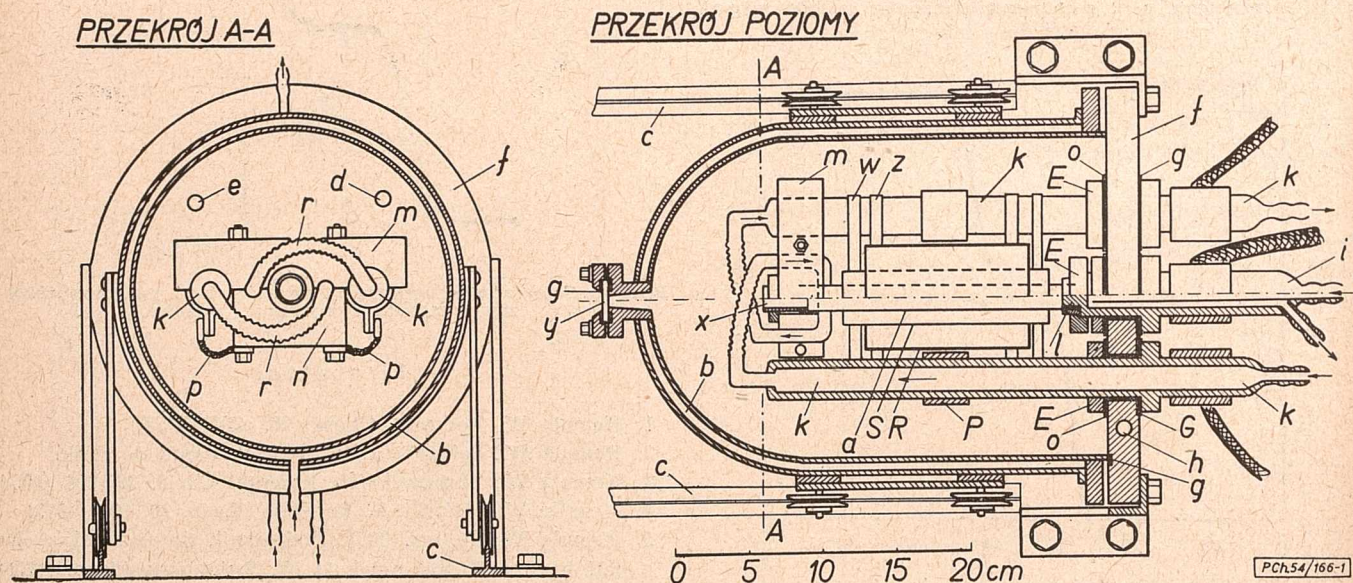
542.44

W pracach w zakresie wysokich temperatur (powyżej 1400°) posługujemy się najczęściej piecami oporowymi wyposażonymi w elementy grzejne molibdenowe lub wolframowe. Ze względu na małą odporność tych wysokotopliwych metali na tlen, element grzejny wymaga próżni lub atmosfery redukującej, ewentualnie atmosfery obojętnej (gazów szlachetnych). Poniżej opisano dwa typy tego rodzaju pieców, a mianowicie rurowy piec molibdenowy oraz wolframowy piec próżniowy. Okazały się one praktyczne szczególnie dla wytopów lub wyżarzeń niewielkich próbek *).

A. Rurowy piec molibdenowy o atmosferze redukcyjnej (rys. 1)

Element grzejny stanowi rura (a) zwinięta z blachy molibdenowej grubości 0,3 mm o średnicy 17 mm i długości grzejnej 160 mm, która znajduje się wewnątrz dzwonu o podwójnych ścianach (b) chłodzonego wodą. Jest on przesuwalny na

(k i k) chłodzonych wodą i spełniających funkcję drugiej elektrody doprowadzającej prąd. Wszystkie trzy elektrody przeprowadzone są przez pokrywę czołową w sposób odizolowany, a zarazem gazoszczelny. Służą do tego celu cienkościenne rurki ceramiczne, wewnętrzne podkładki mikowe (o) i zewnętrzne gumowe (G) przytrzymywane wewnętrznymi nakrętkami mosiężnymi (E). Jarzmo ruchome (m, n) posiada dodatkowe doprowadzenie prądowe (p, p) w postaci giętkich linek miedzianych, które łączą je z elektrodami (k i k). Jest ono również chłodzone wodą, która przechodzi przez nie doprowadzana względnie odprowadzana przez dwa giętkie węże metalowe (r, r) do elektrod (k, k). Umocowanie rury molibdenowej w jarzmie (m, n) następuje na tych samych zasadach co w elektrodzie (i). Dla zmniejszenia strat przez promieniowanie, rura grzejna otoczona jest dwoma cylindrycznymi reflektami



Rys. 1

kółkach na poziomych szynach (c). Stosuje się atmosferę wolnego od tlenu i wilgoci wodoru, lub jego mieszaninę z azotem w stosunku 1:3. Mieszanina ta przepływa przez piec poprzez wlot (d) i wylot (e) w ilości ok. 0,5 — 1 l/godz.

Dzwon zaopatrzony jest w kołnierz, który przylega do pionowo ustawionej ściany czołowej (f) zaopatrzonej w uszczelkę gumową (g) i kilka uchwytów zciskających na obwodzie. Również pokrywa czołowa chłodzona jest wodą poprzez kanały (h). Pokrywa zawiera trzy otwory, które służą do przeprowadzenia trzech elektrod: jednej centralnej (i) i dwu bocznych (k, k) równolegle ze sobą połączonych. Centralne doprowadzenie prądu (i) wykonane jest z miedzi i chłodzone wodą. Koniec wewnętrzny zakończony jest lekko stożkowym rdzeniem (l) ze stali ognioodpornej, na który wchodzi rura molibdenowa zaciśnięta takim samym pierścieniem. Drugi koniec rury molibdenowej zaopatrzony jest w ruchome doprowadzenie prądu (m) poddające się termicznej dylatacji rury. Składa się ono z grubego miedzianego, dwudzielnego jarzma (m i n)

spoczywającego swoim ciężarem na dwu rurach miedzianych ramach (S, R). Wewnętrzny wykonany jest z blachy molibdenowej, zewnętrzny z blachy niklowej lub nierdzewnej starannie polerowanej. Oba cylindry spoczywają na podpórkach z tego samego materiału (w, z) przymocowanych do elektrod (k, k). W ten sposób uniknięto stosowania w obrębie strefy wysokiej temperatury jakiegokolwiek ceramiki. Preparaty ogrzewane umieszcza się na łożdce z blachy molibdenowej, wsuwanej przez wpust (x). Pomiaru temperatury dokonuje się pirometrem optycznym poprzez wziernik (y), jakkolwiek wbudowanie termopary stosowanej do 1600° nie sprawiałoby specjalnych kłopotów. Piec odznacza się łatwą regulacją temperatury. Maksymalną temperaturę 2000° można osiągnąć w ciągu 3 minut od chwili włączenia prądu. Przez wyłączenie prądu uzyskuje się dużą szybkość studzenia. Spadek temperatury od 2000° do 1000° następuje w ciągu 3 sekund, a temperatura 500° zostaje osiągnięta w ciągu 10 sekund.

Jako źródło energii służy transformator lub przetwornica niskiego napięcia. Zużycie energii jest nieduże jak świadczy o tym poniższe zestawienie. Bez trudności osiąga się temperaturę 2000°C.

* Piecy wyk. zostały w warsztacie Zakładu Chemii Nieorganicznej I Politechniki Wrocławskiej przez st. mechaników prec. J. Leśniaka i J. Tomasika.

Charakterystyka pieca molibdenowego wypełnionego wodorem

Temperatura (°C)	Napięcie (V)	Natężenie (A)	Moc (VA)
950	0,9	312	281
1200	1,5	384	576
1350	1,9	456	866
1530	2,3	504	1159
1600	2,6	553	1438
1800	3,3	648	2138
1900	3,9	722	2816
2000	4,7	864	4060

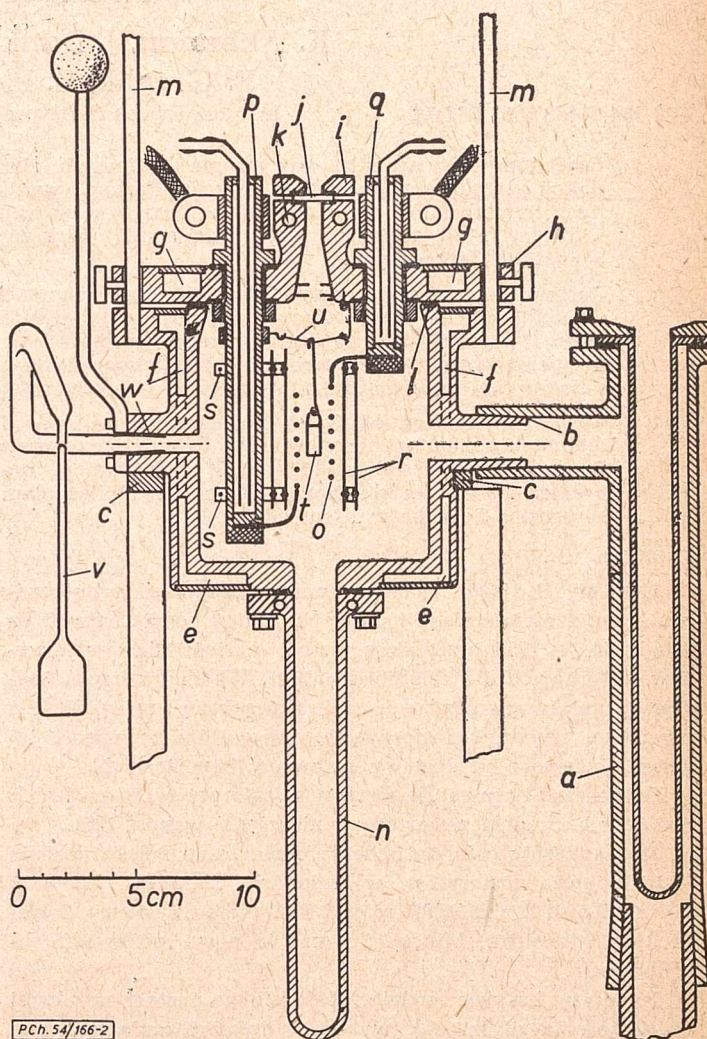
B. Próżniowy piec z wolframową spiralą grzejną (rys. 2)

Piec powyższy stanowi w istocie żarówkę elektryczną o metalowych ścianach bezpośrednio połączoną poprzez wymrażalnik (a) ze stalową pompą dyfuzyjną próżniową. Połączenie następuje przy pomocy szlifu metalowego (b), dzięki któremu jak też dzięki łożyskom (c) piec jest obracalny. Całość naczynia oraz wymrażalnika (a) wykonana jest ze stali nierdzewnej KNR 1 i została wypolerowana. Chłodzenie naczynia piecowego jest bardzo staranne i następuje przy pomocy wtoczonych kanałów obwodowych (e, f, g), z których dwa (e, f) łączą się 8 pionowymi wierceniami. Same kanały poziome zamknięte są zaspawanymi pierścieniami. Pokrywa (h) posiada wziernik (i) zaopatrzony w płytkę kwarcową (j) i jest dodatkowo chłodzona wodą przepływającą kanałem (k). Pokrywa przytwierdzona jest szczelnie do naczynia poprzez gumową uszczelkę (l) sześcioma zaciskami. Podniesienie jej następuje wzdłuż prowadnic (m), do których pokrywę przytwierdzić można śrubami. Stalowa próbówka (n) spełnia funkcję odbieralnika przeznaczonego do zamrażania stanów równowag próbek poddanych ogrzewaniu lub stopieniu. Może ona być w tym celu wypełniona rtęcią lub inną cieczą o minimalnej prężności pary i jest z zewnątrz dodatkowo chłodzona. Elementem grzeijnym jest bądź 7-zwojowa spirala wolframowa (o) z drutu ($\varnothing = 1,4$ mm), bądź też taśma wolframowa ($8 \times 0,4$ mm) zwinięta na gorąco do średnicy 18 mm, wysokości 30 mm. Doprrowadzenie prądu następuje przy pomocy dwu rur miedzianych (p i q) odizolowanych od korpusu pieca i uszczelnionych na tej samej zasadzie, jaką opisano w rozdziale A. Dla uniknięcia strat promieniowania, spiralę otaczają dwa cylindry z blachy molibdenowej (r) przytwierdzone zapomocą taśm molibdenowych (s) do jednej z elektrod. Próbkę przeznaczoną do szybkiego studzenia umieszcza się w małym „koszyczku” (t) sporządzonym z drutu wolframowego i zawieszonym na chromonikielinowym drucie poprzecznym (u). Substancje szczególnie wrażliwe nawet na ślady gazów otacza się dodatkowo folią cyrkonową, spełniającą funkcję „getra”. Dla szybszego zamrożenia przepala się przez zwarcie elektrody (p) z korpusem pieca zawieszenie (u), po czym koszyk spada wraz z substancją do odbieralnika (n) w ciągu ułamka sekundy. Wytop próbek można przeprowadzić również stosując małe tygielki próbowkowe z właściwych materiałów ceramicznych (Al_2O_3 , ZrO_2 , BeO , ThO_2), które umieszcza się na odpowiedniej podstawie ceramicznej przytwierdzonej do podstawy naczynia. Możliwe jest również dokonanie odlewu w próżni przez umocowanie na jednej z elektrod drugiej próbówki pod kątem prostym do pierwszej oraz przechylenie pieca.

Próżnia panująca w piecu kontrolowana jest przy pomocy obracalnego skróconego monometru typu McLeoda (v) wpro-

wadzonego do szlifu (w). Po odgazowaniu pieca utrzymuje się łatwo w toku całego okresu ogrzewania próżnię rzędu 10^{-4} mm Hg.

Granica temperatury pieca podyktowana jest zwisem spirali wolframowej. Wytrzymałość taśmy wolframowej jest pod



Rys. 2

Charakterystykę prądową pieca podaje następujące zestawienie.

Temperatura (°C)	Napięcie (V)	Natężenie (A)	Moc (VA)
1000	9	47,0	423
1200	10,2	54,5	556
1400	12	62,0	744
1600	14,3	70	1001
1800	18	79	1422

tym względem większa, lecz wymaga ona znacznie większych natężeń prądu. Również zmniejszenie średnicy spirali umożliwia osiągnięcie wyższych temperatur. Do ogrzewania spirali służy agregat złożony z transformatora niskiego napięcia sterowany bezstopniowym transformatorem regulacyjnym przyłączonym do sieci miejskiej.

Wykorzystanie fosforytów krajowych do produkcji termofosfatów

K. Akerman, J. Dankiewicz, M. Dankiewicz,

E. Gryglik, Z. Pletti i K. Przyłęcka

622.364.1(438):661.632.72

Instytut Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych

Omówiono obecny stan wyzyskania krajowych złóż fosforytonośnych oraz krajową bazę surowcową do produkcji termofosfatów magnezowych. Podano wyniki prób w skali laboratoryjnej nad otrzymaniem topionych termofosfatów magnezowych w oparciu o surowce krajowe i niektóre zagraniczne. Omówiono wyniki próby w skali półtechnicznej otrzymania większej ilości termofosfatu z pewnego polskiego fosforytu, z apatytu i serpentynu.

Рассмотрено использование фосфоритных залежей и местная сырьевая база для продукции магниевых термofосфатов. Изложены результаты проведенных экспериментов в лабораторном масштабе по получению плавленных магниевых термofосфатов из местного и отчасти заграничного сырья. Рассмотрены результаты экспериментальных исследований в полутехническом масштабе по получению большего количества термofосфата из местного фосфорита, апатита и серпентина.

Actual application of Polish phosphorite ore and of Polish raw material basis for production of magnesium thermophosphate has been discussed. Results of experiments on a laboratory scale in obtaining melted magnesium thermophosphate using Polish and some foreign raw materials have been given. The results of obtaining greater amount of thermophosphate (on a pilot plant scale) from a certain Polish phosphorite, apatite and serpentine have been discussed.

1. Wstęp

Uchwały II zjazdu PZPR w sprawie osiągnięć w wykonaniu planu sześcioletniego i głównych zadań gospodarczych na lata 1954 — 1955 przewidują wzrost wartości dostaw nawozów fosforowych dla rolnictwa o 38%. Według wskazań tow. Bieruta należy stworzyć własną krajową bazę surowcową dla przemysłu nawozów fosforowych. Uniezależni to wzrost tej gałęzi przemysłu od dostawy surowców importowych.

Dotychczas eksploatuje się u nas fosforyty tylko w dwóch kopalniach. Średnia zawartość w nich P_2O_5 wynosi 14%.

Jak wykazują ostatnie badania geologiczne Polska posiada rozległe złoża fosforytów w rejonach Sieradza, Radomia i Kraśnika (II Zjazd PZPR referat Pierwszego Zastępcy Prezesa Rady Ministrów, Minca). Stwarza to nowe możliwości surowcowe.

Fosforyty krajowe wykorzystuje się w postaci zmielonej do nawożenia roślin. Jak wykazały doświadczenia nad rozpuszczalnością różnych nawozów fosforowych w słabych kwasach, działanie mączki fosforytowej jest znacznie gorsze niż superfosfatu, supertomasyny i termofosfatu magnezowego topionego.

Przy znanych u nas metodach przeróbki surowca fosforanowego (superfosfat, supertomasyna) wyprodukowanie z fosforytów krajowych pełnowartościowego nawozu natrafiało na trudności ze względu na ich skład chemiczny i niską zawartość P_2O_5 .

Laboratoryjne próby wykorzystania fosforytów krajowych do produkcji termofosfatów, wykonane w Polsce przed wojną, choć ciekawe z punktu widzenia teoretycznego nie znalazły realizacji przemysłowej. Przyczyna tego leżała głównie w braku opłacalnej inwestycyjnie aparatury odpornej na działanie stopionych fosforanów, jak również w trudnościach technologicznego rozwiązania procesu.

W Instytucie Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych w oparciu o długotrwałe próby w skali laboratoryjnej i półtechnicznej opracowano metodę produkcji termofosfatu magnezowego topionego z fosforytów krajowych, jako głównego surowca fosforanowego.

2. Surowce

Ruda apatytowa jest nieflotowanym apatitem Kola. Eksploatuje się ją w postaci brył o wymiarach 10 — 20 cm. Dogodność użycia jej do produkcji nawozów ogólnych po-

lega na tym, że nie wymaga, jak np. koncentrat apatytowy Kola, dodatkowej obróbki. (Wsad pieca półtechnicznego musi być kawałkowy).

Fosforyty krajowe stosowane przez nas stanowią niewykorzystany należycie surowiec fosforanowy.

Użyty dolomit jest to produkt odpadkowy z kopalń rud cynku. Serpentyń, dolomit i ubogi magnezyt występują w Polsce w praktycznie nieograniczonych ilościach i mogą być eksploatowane dla celów przemysłu nawozów fosforowych.

W tabeli I zestawiono skład chemiczny surowców fosforanowych i magnezowych użytych do doświadczeń.

3. Próby w skali laboratoryjnej

Doświadczenia na aparaturze półtechnicznej poprzedziły szczegółowe badania w skali laboratoryjnej. Polegały one na ogrzewaniu różnych mieszanek surowców umieszczonych w tyglach węglowych w piecu sytytowym z termoregulacją elektryczną od temperatury 800° do 1350°C.

Czas przebywania ich w temperaturze 1350° wynosił 30 minut. Następnie zawartość tygli wylewano (w razie nie stopienia się materiału przenoszono przy pomocy żelaznego pręta) do naczynia z wodą. Otrzymany produkt analizowano na zawartość P_2O_5 ogólnego i rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym.

Otrzymywanie termofosfatów w tyglach węglowych stwarza wybitnie redukujące warunki prowadzenia reakcji. W większości wykonanych prób zaznacza się znaczna obniżka zawartości P_2O_5 ogólnego w porównaniu do ilości obliczonej teoretycznie. W skali półtechnicznej proces otrzymywania termofosfatów przebiega w temperaturze wyższej o około 150° niż w skali laboratoryjnej (patrz Przemysł Chemiczny, str. 495 r. 1953). Otrzymuje się z tych samych mieszanek stopy bardziej płynne, które po gwałtownym ochłodzeniu dają produkty o stopniu rozkładu o 10 — 20% wyższym niż w próbach tyglowych. (Stopniem rozkładu nazywamy wyrażony w procentach stosunek P_2O_5 rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym do P_2O_5 ogólnego).

Opierając się na tym, za nadające się do dalszego opracowania technologicznego uważano mieszanek, które dawały po stopieniu przy 1350° produkt o stopniu rozkładu powyżej 70%.

W tabeli II zestawiono wyniki uzyskane przy rozkładzie krajowych fosforytów gat. I przy pomocy serpentynu. Dla

Tabela I

Lp.	surowce	% zawartość									
		P ₂ O ₅	SiO ₂	R ₂ O ₃	CaO	MgO	F	H ₂ O (105°)	straty prażenia 800°	K ₂ O	Na ₂ O
1	ruda apatytowa	31,10	12,53	8,23	39,85	2,16		0,21	0,54	1,02	2,83
2	Konstantina*)	28,92	1,95	1,25	50,55	1,61	3,62	1,35	10,50		
3	fosforyt krajowy gat. I.	14,20	43,55	2,69	29,85	0,75	1,62	0,35	7,00		
4	„ „ II	15,48	39,85	3,16	31,83	1,02	1,65	0,38	6,83		
5	serpentyt		42,01	12,08	0,59	34,00			11,55		
6	dolomit		0,89	5,20	29,92	17,94			43,73		
7	magnezyt		33,52	7,70	2,43	30,18			26,44		

porównania należy zaznaczyć, że zawartość P₂O₅ rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym wynosi w tym fosforycie do 30% ogólnej zawartości P₂O₅.

W tabeli III zebrane zostały wyniki analiz produktów uzyskanych przy ogrzewaniu mieszanek w układzie: fosforyt gat. I /dolomit, a w tabeli IV w układzie: fosforyt gat. II/ magnezyt.

Tabela II

Lp	Skład mieszanki w cz. wag.		% w produkcie		Rozkład %	Uwagi
	fosf. gat. I	serpentyt	P ₂ O ₅ og.	P ₂ O ₅ rozp.		
1	100	20	10,86	3,67	33,7	spiek
2	100	25	10,54	4,57	43,3	gęsty stop.
3	100	30	9,50	8,01	84,3	stop
4	100	35	9,27	7,32	79,1	„

Jak wynika z tabel, wychodząc z badanych fosforytów otrzymać można przy rozkładzie takimi minerałami magnezowymi, jak serpentyt, dolomit i magnezyt, produkty o wymaganej jakości.

Najwyższa osiągnięta w nich zawartość P₂O₅ wynosi 10,20% w wypadku użycia fosforytu o zawartości 14,20% P₂O₅ (patrz tabela III pozycja 3) oraz 10,45% w wypadku użycia fosforytu o zawartości 15,48% P₂O₅ (patrz tabela IV pozycja 4).

Zauważono, że stopy mieszanek w układzie fosforyt-dolomit oraz fosforyt-magnezyt charakteryzuje mniejsza lepkość niż w układzie fosforyt-serpentyt.

Inaczej przedstawia się sprawa przy rozkładzie struktury apatytowej w apatycie przy pomocy wyżej wymienionych minerałów. Obrazuje nam to tabela V, w której zestawiono

Tabela III

Lp	Skład mieszanki w cz. wag.		% w produkcie		Rozkład %	Uwagi
	fosfor. gat. I	dolomit	P ₂ O ₅ og.	P ₂ O ₅ rozp.		
1	100	30	11,20	3,65	32,5	gęsty stop
2	100	40	10,85	5,80	53,4	„
3	100	50	10,20	7,96	78,0	stop
4	100	60	10,01	8,19	81,8	„
5	100	70	10,18	9,77	95,9	„
6	100	80	9,96	9,23	92,6	„
7	100	100	9,80	9,66	98,5	„
8	100	120	8,81	8,56	97,1	„

*) Konstantina — jeden z gatunków fosforytów marokańskich.

wyniki analiz produktów otrzymanych przez stapianie mieszanek apatytu z serpentytem, dolomitem lub magnezytem.

Jak widzimy do produkcji termofosfatów magnezowych topionych z apatytu jako surowca fosforanowego nadaje się tylko serpentyt. Różnice w zachowaniu się mieszanek surowców przy ogrzewaniu ich do temperatury 1350°C w wyżej przytoczonych układach przypisuje się ich odmiennemu skła-

Tabela IV

L. p.	Skład mieszanki w cz. wag.		% w produkcie		Rozkład %	Uwagi
	fosfor. gat. II	magnezyt	P ₂ O ₅ og.	P ₂ O ₅ rozp.		
1.	100	20	nie analizowano			spiek
2.	100	25	11,98	5,75	47,9	gęsty stop
3.	100	30	12,18	7,02	57,6	„
4.	100	40	10,45	9,37	89,6	stop
5.	100	50	9,03	6,87	76,0	„
6.	100	80	6,76	5,58	82,5	„

Tabela V

Lp.	Skład mieszanki w cz. wag.				% w prod.		Rozkład %	Uwagi
	apatyt Kola	serpentyt	dolomit	magnezyt	P ₂ O ₅ og.	P ₂ O ₅ rozp.		
1.	90	50	—	—	24,56	12,22	49,7	gęsty stop
2.	90	60	—	—	23,32	15,71	67,3	stop
3.	90	70	—	—	21,03	17,96	85,4	„
4.	90	80	—	—	20,07	18,01	89,7	„
5.	100	—	60	—	28,36	1,36	4,7	spiek
6.	100	—	70	—	27,90	1,47	5,2	„
7.	100	—	80	—	26,47	1,20	4,5	„
8.	100	—	90	—	25,24	0,94	3,7	„
9.	100	—	100	—	24,06	1,24	5,1	„
10.	100	—	160	—	20,82	1,07	5,1	„
11.	100	—	180	—	19,31	1,15	5,9	gęsty stop
12.	100	—	—	70	24,03	2,30	9,6	„
13.	100	—	—	80	22,96	2,38	10,4	„
14.	100	—	—	100	21,47	3,76	17,5	„
15.	100	—	—	110	20,09	3,42	17,1	„
16.	100	—	—	120	19,01	4,03	21,2	„
17.	100	—	—	160	17,85	4,57	25,6	„
18.	100	—	—	180	15,69	5,14	32,8	„

dowi chemicznemu wyrażającemu się w różnicach ilościowych stosunków molowych P₂O₅ : CaO : MgO : SiO₂.

Dalsze badania zmierzały do otrzymania termofosfatów magnezowych o zawartości ok. 14% P₂O₅ przez wzbogacanie układów: fosforyt-minerały magnezowe przez dodatek apatytu Kola. Z szeregu przeprowadzonych prób przytacza się w tabelach tylko najbardziej charakterystyczne.

Tabela VI

Lp.	Skład mieszanki w cz. wag.			% w pro- dukcie		Rozkład %	Uwagi
	fosforyt gat. I	apatyt Kola	ser- pen- tyn	P ₂ O ₅ og.	P ₂ O ₅ rozp.		
1	100	20	20	15,11	4,89	32,3	gęstystop
2	100	20	25	14,86	4,45	29,3	„
3	100	20	30	14,17	7,50	52,6	„
4	100	20	40	13,10	9,69	73,9	stop
5	100	20	50	11,85	7,99	67,5	„
6	100	20	60	10,94	7,13	65,1	„
7	100	25	30	15,10	8,26	54,6	gęstystop
8	100	25	40	14,01	10,28	73,4	stop
9	100	25	45	13,81	11,80	85,4	„
10	100	25	50	13,41	10,98	81,8	„
11	100	25	60	13,20	12,48	94,5	„
12	100	30	30	15,90	9,39	59,0	gęstystop
13	100	30	40	15,70	9,54	60,7	stop
14	100	30	45	15,00	12,67	84,4	„
15	100	30	50	13,55	12,87	94,9	„
16	100	30	60	13,98	12,91	92,3	„
17	100	100	80	17,77	11,67	65,7	„
18	100	100	90	19,44	13,36	68,7	„
19	100	100	100	18,00	14,82	82,3	„
20	100	100	120	15,97	12,87	80,6	„
21	100	100	140	15,24	12,68	83,2	„

Tabela VI przedstawia wyniki otrzymane przy stapianiu fosforytów gat. I z apatytom i serpentynem.

Tabela VII obrazuje nam możliwości otrzymywania termofosfatów magnezowych z fosforytów gat. I z dodatkiem apatytu Kola i dolomitu.

Tabela VII

Lp.	Skład mieszanki w cz. wag.			% w pro- dukcie		Rozkład %	Uwagi
	fosforyt gat. I	apatyt Kola	dolo- mit	P ₂ O ₅ og.	P ₂ O ₅ rozp.		
1	100	20	40	14,22	5,88	41,3	gęstystop
2	100	20	50	14,06	6,82	48,5	„
3	100	20	60	13,42	8,86	66,0	stop
4	100	20	70	13,16	9,62	73,1	„
5	100	20	80	13,02	10,96	84,1	„
6	100	20	90	12,64	11,35	87,1	„
7	100	25	50	15,20	7,08	46,5	gęstystop
8	100	25	60	15,37	9,44	61,3	stop
9	100	25	70	14,35	11,39	79,3	„
10	100	25	80	13,81	12,20	88,3	„
11	100	25	90	13,42	11,24	83,7	„
12	100	25	100	13,34	12,30	92,2	„
13	100	30	50	15,42	8,75	56,7	gęstystop
14	100	30	60	14,82	8,92	60,1	stop
15	100	30	70	14,14	12,37	87,4	„
16	100	30	80	14,05	11,87	84,4	„
17	100	30	90	13,62	11,38	83,5	„
18	100	30	100	13,20	11,40	86,3	„
19	100	100	80	21,09	6,49	30,7	gęstystop
20	100	100	100	21,50	5,51	25,6	„
21	100	100	120	18,60	7,20	38,7	„
22	100	100	140	19,72	8,19	41,5	„
23	100	100	160	18,90	6,98	37,0	„
24	100	100	180	18,30	3,92	21,4	spiek
25	100	100	200	17,22	5,96	34,6	„
26	100	100	220	17,03	5,00	29,3	„

W tabeli VIII umieszczono wyniki analiz produktów otrzymanych przy stapianiu mieszanek fosforytu gat. II, apatytu i magnezytu.

Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki przy stapianiu mieszanek surowców w układzie fosforyt-apatyt Kola-minerały magnezowe widzimy, że produkcję termofosfatu magnezowego około 14% można oprzeć zarówno na serpentynie jak i na dolomicie i magnezycie. Stwarza to duże możliwości gospo-

Tabela VIII

Lp.	Skład mieszanki w cz. wag.			% w pro- dukcie		Rozkład %	Uwagi
	fosforyt gat. II	apatyt Kola	ma- gnezyt	P ₂ O ₅ og.	P ₂ O ₅ rozp.		
1	100	20	30	14,31	8,83	61,7	stop
2	100	20	40	13,91	11,17	80,3	„
3	100	20	50	13,63	11,63	84,6	„
4	100	20	60	13,12	12,03	91,8	„
5	100	20	70	13,15	11,06	84,1	„
6	100	20	80	12,51	11,43	91,5	„
7	100	25	40	14,33	6,69	46,7	gęstystop
8	100	25	50	14,48	11,84	82,0	stop
9	100	25	60	13,81	12,08	87,5	„
10	100	25	70	13,30	12,20	91,8	„
11	100	25	80	13,46	12,25	91,0	„
12	100	30	20	17,91	5,95	33,2	gęstystop
13	100	30	30	16,75	11,70	69,8	stop
14	100	30	40	15,00	13,53	90,2	„
15	100	30	50	13,85	12,73	91,9	„
16	100	30	60	11,93	10,93	91,6	„
17	100	30	70	11,21	10,26	91,5	„
18	100	30	80	10,46	9,31	89,0	„

Tabela IX

Lp.	Skład mieszanki w cz. wag.				% w pro- dukcie		Roz- kład %	Uwagi
	ruda apaty- towa	ser- pen- tyn	dolo- mit	ma- gne- zyt	P ₂ O ₅ og.	P ₂ O ₅ rozp.		
1	100	30	—	—	nie analizowano			spiek
2	100	40	—	—	20,10	6,85	34,0	„
3	100	30	—	—	18,17	7,53	41,4	gęstystop
4	100	60	—	—	16,74	16,05	95,8	stop
5	100	70	—	—	16,61	13,85	83,3	„
6	100	—	40	—	24,62	2,96	12,0	spiek
7	100	—	60	—	23,11	2,23	9,6	„
8	100	—	80	—	21,22	2,52	11,8	„
9	100	—	100	—	19,06	1,95	10,2	„
10	100	—	120	—	18,71	1,88	10,0	„
11	100	—	140	—	16,70	1,68	10,0	„
12	100	—	160	—	16,20	1,58	9,7	„
13	100	—	180	—	15,35	1,52	9,9	„
14	100	—	—	10	26,33	4,61	17,5	gęstystop
15	100	—	—	20	22,26	7,83	35,6	„
16	100	—	—	30	21,54	8,62	40,0	stop
17	100	—	—	40	21,09	12,09	57,4	„
18	100	—	—	50	20,54	16,35	79,6	„
19	100	—	—	60	18,50	13,83	74,8	„
20	100	—	—	70	17,56	15,17	86,4	„
21	100	—	—	80	17,73	16,83	95,0	„
22	100	—	—	90	18,23	16,37	89,9	„
23	100	—	—	100	15,22	15,02	98,7	„
24	100	—	—	110	16,34	15,03	92,1	„

Tabela X

Lp.	Skład mieszanki w cz. wag.				% w pro- dukcie		Roz- kład %	Uwagi
	Kon- stan- tina	ser- pen- tyn	dolo- mit	ma- gne- zyt	P ₂ O ₅ og.	rozp. P ₂ O ₅		
1	100	40	—	—	19,48	7,70	39,5	stop
2	100	50	—	—	19,63	8,99	45,8	„
3	100	60	—	—	19,12	12,89	67,4	„
4	100	70	—	—	17,00	13,99	82,3	„
5	100	80	—	—	15,50	14,52	81,3	„
6	100	90	—	—	14,83	13,11	88,2	„
7	100	—	40	—	25,68	2,00	7,00	spiek
8	100	—	60	—	22,86	1,86	8,1	„
9	100	—	80	—	21,25	2,21	10,4	„
10	100	—	100	—	19,40	2,02	10,4	„
11	100	—	120	—	18,25	1,92	10,5	„
12	100	—	140	—	16,95	1,76	10,3	„
13	100	—	160	—	16,00	1,82	11,3	„
14	100	—	180	—	14,92	1,38	9,2	„
15	100	—	—	40	22,06	3,19	14,46	gęstystop
16	100	—	—	50	20,13	4,28	21,31	„
17	100	—	—	60	18,50	6,16	33,30	„
18	100	—	—	70	18,79	7,94	42,26	„
19	100	—	—	80	18,78	8,08	43,03	„
20	100	—	—	100	16,42	8,08	49,21	„
21	100	—	—	110	16,38	6,44	39,32	„
22	100	—	—	120	15,80	2,12	13,42	„
23	100	—	—	160	13,88	3,51	25,11	„
24	100	—	—	180	13,20	2,76	20,91	„

darczo-ekonomiczne dla przemysłowej produkcji termofosfa-
tów tego typu.

Zbadano układy: ruda apatytowa — serpentyn, ruda apa-
tytowa-dolomit, oraz ruda apatytowa-magnezyt. Uzyskane wy-
niki obrazuje tabela IX.

Jak widzimy strukturę apatytową w rudzie apatytowej
rozłożyć można przez stapianie jej w temperaturze 1350°C
z serpentynem i magnezytem. Optymalnymi mieszankami są:
100 cz. wag. rudy apatytowej i 60 cz. wag. serpentynu (za-
wartość P₂O₅ ogólnego w produkcie suchym wynosi około
17%; rozkład około 96%) oraz 100 cz. wag. rudy apatytowej
i 50 cz. wag. magnezytu ubogiego (P₂O₅ ogólne około 20,5%;
rozkład ok. 80%).

Doświadczenia wykonane z rudą apatytową i dolomitem
dały wyniki ujemne. Otrzymane produkty były spieczone
(rozkład średnio 10%).

Należy tu przypomnieć, że koncentrat apatytowy ogrzewa-
ny w temperaturze 1350°C z serpentynem, dolomitem lub
magnezytem zachowuje się inaczej. Mianowicie strukturę je-
go w tych warunkach rozkłada jedynie serpentyn. Dolomit
i magnezyt dają produkty o niskim stopniu rozkładu.

Podobne próby przeprowadzono w układzie: Konstantina —
serpentyn, Konstantina — dolomit, oraz Konstantina — mag-
nezyt, przy czym wyniki zestawiono w tabeli X.

Z Konstantyny otrzymano termofosfaty magnezowe o po-
zytywnym rozkładzie na drodze stapiania jej w temperatu-
rze 1350°C z serpentynem. Za optymalną mieszankę uważać
można: 100 cz. wag. Konstantyny oraz 70 cz. wag. serpentynu
(P₂O₅ ogólne 17%, rozkład około 82%).

Mieszanki 100 cz. wag. Konstantyny z 40 — 180 cz. wag.
dolomitu nie topią się, lecz spiekają (rozkład 8 — 11%).

Tabela XI

Lp.	Skład mieszanki w cz. wag.					% w produkcie		Rozkład %	U w a g i
	fosforyt krajowy	ruda apatytowa	serpentyn	dolomit	magnezyt	P ₂ O ₅ og.	P ₂ O ₅ rozp.		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	100	40	30	=	=	14,27	6,88	48,2	stop
2	100	40	40	=	=	13,58	11,53	84,9	„
3	100	40	50	=	=	13,20	9,91	75,1	„
4	100	50	30	=	=	14,34	8,49	56,8	„
5	100	50	40	=	=	14,10	11,57	82,1	„
6	100	50	50	=	=	13,20	11,53	87,4	„
7	100	60	30	=	=	15,37	6,39	41,6	„
8	100	60	40	=	=	14,37	11,08	77,1	„
9	100	60	50	=	=	13,18	11,18	84,2	„
10	100	40	=	40	=	13,62	7,51	55,1	„
11	100	40	=	50	=	13,50	10,82	80,1	„
12	100	40	=	60	=	14,07	12,45	88,4	„
13	100	50	=	50	=	14,07	5,91	42,0	gęsty stop
14	100	50	=	60	=	14,70	9,82	66,7	„
15	100	50	=	70	=	14,85	11,89	80,0	stop
16	100	60	=	50	=	14,65	6,61	46,4	gęsty stop
17	100	60	=	60	=	15,30	9,42	61,5	„
18	100	60	=	70	=	15,42	11,46	74,3	stop
19	100	30	=	=	30	14,25	10,32	72,4	„
20	100	30	=	=	40	13,06	11,45	87,7	„
21	100	30	=	=	50	12,10	11,00	91,0	„
22	100	40	=	=	30	16,12	11,43	71,0	„
23	100	40	=	=	40	15,30	14,10	92,0	„
24	100	40	=	=	50	14,54	14,25	98,0	„
25	100	50	=	=	30	14,54	11,96	82,2	„
26	100	50	=	=	40	14,28	13,70	96,0	„
27	100	50	=	=	50	12,51	11,55	92,3	„

U w a g a: Próby podane w pozycjach 1 — 18 wykonano z fosforytem krajowym gat. I, a w pozycjach 19 — 27 z fosfo-
rytem krajowym gat. II.

Tabela XII

Lp.	Skład mieszanki w cz. wag.					% w produkcji		Rozkład %	U w a g i
	fosforyt krajowy	Konstantina	serpentyń	dolomit	magnezyt	P ₂ O ₅ og.	P ₂ O ₅ rozp.		
1	100	40	40	=	=	12,64	7,74	61,2	stop
2	100	40	50	=	=	11,86	9,17	77,3	„
3	100	40	60	=	=	11,50	8,62	74,9	„
4	100	50	40	=	=	14,20	9,11	64,1	„
5	100	50	50	=	=	13,98	10,85	77,6	„
6	100	50	60	=	=	13,51	10,51	77,7	„
7	100	60	40	=	=	14,41	8,80	61,0	„
8	100	60	50	=	=	12,74	9,32	73,1	„
9	100	60	60	=	=	13,57	9,73	71,7	„
10	100	40	=	=	=	14,11	9,03	64,2	„
11	100	40	=	=	=	13,30	10,20	76,7	„
12	100	40	=	=	=	13,70	10,35	75,5	„
13	100	50	=	=	=	14,12	8,02	56,8	„
14	100	50	=	=	=	13,35	8,98	67,2	„
15	100	50	=	=	=	14,18	10,46	73,7	„
16	100	60	=	=	=	14,68	8,65	59,2	„
17	100	60	=	=	=	14,29	10,76	73,5	„
18	100	60	=	=	=	14,48	10,62	73,3	„
19	100	30	=	=	30	15,06	7,33	48,7	„
20	100	30	=	=	40	14,36	12,58	87,6	„
21	100	30	=	=	50	13,30	12,90	97,0	„
22	100	40	=	=	30	15,57	7,27	46,7	„
23	100	40	=	=	40	15,03	9,54	63,5	„
24	100	40	=	=	50	14,49	12,03	83,0	„
25	100	50	=	=	30	14,12	5,02	35,5	gęsty stop
26	100	50	=	=	40	13,77	5,54	40,2	„
27	100	50	=	=	50	13,56	10,80	79,6	„

U w a g a: Próby podane w pozycjach 1—18 wykonano z fosforytem krajowym gat. I, a w pozycjach 19—27 z fosforytem krajowym gat. II.

Negatywne rezultaty otrzymano również w próbach przeprowadzonych z Konstantiną i magnezytem.

Gdy do 100 cz. wag. Konstantiny dodawano 40—180 cz. wag. magnezytu, surowce wprawdzie stapały się, ale rozkład w uzyskanych z nich termofosfatów nie przekraczał 49%.

Wykonano również badania nad otrzymywaniem termofosfatów magnezowych w oparciu o mieszany surowiec fosforanowy: fosforyt krajowy — ruda apatytowa oraz serpentyń, dolomit i magnezyt. W tabeli XI zebrano najbardziej charakterystyczne wyniki analiz produktów otrzymanych w badaniach układu: fosforyt krajowy — ruda apatytowa — serpentyń, fosforyt krajowy — ruda apatytowa — dolomit oraz fosforyt krajowy — ruda apatytowa — magnezyt.

Termofosfaty, które przy zawartości około 14% P₂O₅ ogólnego odznaczają się dobrym rozkładem, można otrzymać z surowca fosforanowego składającego się z fosforytu krajowego i rudy apatytowej oraz takich minerałów, jak serpentyń, dolomit lub magnezyt.

Porównując jednak wyniki otrzymane w próbach przeprowadzonych w układzie: fosforyt krajowy — minerały magnezowe oraz ruda apatytowa — minerały magnezowe, można wysunąć twierdzenie, że tylko w wypadku użycia serpentyń i magnezytu otrzymywanie nawozów w oparciu o w/w mieszany surowiec fosforanowy nie będzie zależne od stosunku ilościowego fosforytu krajowego do rudy apatytowej.

Stosunek ten w wypadku użycia dolomitu jest ograniczony (wzrost dodatku rudy apatytowej w mieszance powoduje pogorszenie się rozkładu, porównaj tabelę IX).

Inaczej układają się warunki otrzymywania termofosfatów magnezowych z mieszanek fosforytu krajowego i Konstantiny. Wyniki analiz otrzymanych produktów na drodze stapiania te-

go surowca fosforanowego z serpentyń, dolomitem i magnezytem zebrane zostały w tabeli XII.

Produkcję nawozów typu ogniowego zawierających około 14% P₂O₅ z surowca fosforanowego składającego się z fosforytów krajowych i Konstantiny można oprzeć zarówno na serpentyń jak i na dolomicie i magnezycie. Bogatsze w P₂O₅ termofosfaty otrzymać można jednak tylko w układzie fosforyt krajowy — Konstantina — serpentyń (porównaj tabelę III). Uwarunkowane jest to dowolnym wzrostem ilości Konstantiny w mieszance.

Badania nad zastosowaniem różnych surowców fosforanowych do produkcji termofosfatów dały szereg ciekawych wyników. Różnicę w zachowaniu się apatytu Kola, rudy apatytowej, Konstantiny czy fosforytu krajowego przy ogrzewaniu ich z serpentyń, dolomitem lub magnezytem przypisuje się odmiennemu składowi chemicznemu poszczególnych mieszanek. Wyjaśnienie zależności pomiędzy stosunkami molowymi P₂O₅ : CaO : SiO₂ : MgO : R₂O₃ a reakcją tworzenia się termofosfatów zostanie ujęte w osobnej publikacji.

4. Próby w skali półtechnicznej

Badania w skali półtechnicznej przeprowadzono na specjalnej aparaturze odpornej na działanie stopionych fosforanów i pozwalającej przy odpowiednim doborze surowców na otrzymywanie produktu bez strat P₂O₅ przez redukcję.

Temperatura prowadzenia procesu wynosiła ok. 1500°C. W skład mieszanki surowców wchodziło 100 cz. wag. fosforytu krajowego (14,2% P₂O₅), 30 cz. wag. apatytu oraz 45 cz. wag. serpentyń. Ponieważ wsad pieca musi być kawałkowy, fosforyt użyto w postaci naturalnych granul, serpentyń rozdrobniono na łamaczu szczękowym do wymiarów ok. 40 mm,

apatyt zaś zgranulowano w bębnie obrotowym przy pomocy szkła wodnego.

Otrzymany produkt był barwy zielonawo-niebieskiej i zawierał średnio 14,2% P_2O_5 ogólnego i 13,75% P_2O_5 rozpuszczalnego.

Proces prowadzono systemem ciągłym przez 36 godzin, przy czym wyprodukowano ok. 30 ton nowego nawozu.

Przeznaczony on został po zmieleniu do dalszych badań wegetatywnych polowych i wazonowych.

W chwili obecnej, w oparciu o wykonane w skali laboratoryjnej próby, rozpoczęto na aparaturze doświadczalnej produkcję dużej partii nawozu z różnych zestawów na bazie badanego fosforytu krajowego.

W myśl podjętego przez Instytut Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych zobowiązania dostarczony on zostanie rolnikom do jesiennych wysiewów.

Otrzymano 20.V.54

Literatura

1. A. Morawiecki, W. Pożaryski, Uwagi o fosforytach krajowych, ref. wygłosz. na konf. „Surowce mineralne w Polsce” 1952 r.
2. J. Tokarski, Przem. Chem., **7**, 57, 309 (1923)
3. J. Pfanhauser, Przem. Chem., **10**, 133 (1926)
4. S. Lipczyński, Przem. Chem., **21**, 193 (1937); **22**, 138 (1938); Przegl. Chem., **2**, 111 (1938)
5. K. Akerman, J. Dankiewicz, M. Dankiewicz, E. Gryglik, Z. Plettii i K. Przyłęcka, Przem. Chem., **9(32)**, 495 (1953)
6. K. Zagwozdkin, N. Bariiko, Z. prikl. Chimii, **11**, 502 (1947)
7. A. Sokołow, Agrochimia fosfora, Moskwa 1950
8. T. Hignett, T. Hubbuch, Ind. Eng. Chem., **38**, 1208 (1946)
9. C. Bridger, D. Boylan, Ind. Eng. Chem., **45**, 646 (1953)
10. W. Szyszkin, A. Awgustinik, Z. prikl. Chimii, **24**, 225 (1951)
11. F. Mitscherlich, K. Nehring, A. Schmalfutz, Die Deutsche Landwirtschaft **9**, 490 (1953)
12. A. Dubowiecki, A. Szereszewski, J. Szmianienkow, Kurs technologii mineralnych wieszczeń, Moskwa 1950
13. K. Akerman, E. Gryglik, S. Mrowiec, T. Westfalewicz, J. Bereski, Przem. Chem., **9(32)**, 535 (1953)

Uwagi o rozpuszczalności termofosfatu magnezowego w roztworach kwasu cytrynowego i cytrynianu amonu

K. Akerman, K. Lasiewicz i H. Zawadzka

661.632.722.631.859.42:543.832

Instytut Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych

Wartość nawozowa termofosfatu magnezowego nie zawsze pokrywa się z wynikami analitycznego oznaczenia P_2O_5 rozpuszczalnego w kwasie cytrynowym i cytrynianie amonowym, gdyż zależy od bardzo wielu czynników działających w glebie. Podano zależność rozpuszczalności w 2% roztworze kwasu cytrynowego od wielkości odważki i czasu ekstrakcji, od granulacji badanego termofosfatu, od intensywności mieszania i temperatury. W badaniach nad rozpuszczalnością termofosfatu w cytrynianie amonowym zbadano ponadto wpływ pH.

На основании данных полученных по аналитическому определению P_2O_5 , растворимого в лимонной кислоте, и ее аммониевой соли не всегда возможно оценить удобрильные свойства магниевого термофосфата, так как эти свойства зависят от многих факторов действующих в почве. Представлена зависимость растворимости термофосфата в 2% растворе лимонной кислоты от величины пробы, времени экстракции, грануляции исследованного термофосфата, интенсивности перемешивания и температуры. Исследовано также влияние pH на растворимость термофосфата в аммониевой соли лимонной кислоты.

The fertilizer value of magnesium thermophosphate is not always in conformity with the results of analytical determination of P_2O_5 soluble in citric acid and ammonium citrate, since largely depends on many factors acting in the soil. The dependence of the solubility in 2% citric acid solution on the weight sample, the time of extraction, the granulation of the thermophosphate investigated, the intensiveness of mixing, and the temperature has been given. In studying the solubility of thermophosphate in ammonium citrate the influence of pH has been investigated.

Jakość termofosfatu ocenia się na podstawie zawartości fosforanów rozpuszczalnych w 2% roztworze kwasu cytrynowego, a nieraz w roztworze cytrynianu amonowego (1, 2).

Ocena nawozu, wydana na podstawie wyniku analizy chemicznej, nie zawsze odpowiada jego wartości rolniczej. Rozpuszczalność bowiem w kwasie cytrynowym i cytrynianie amonowym zależy od wielu parametrów. Zauważono zależność rozpuszczalności od:

- 1) ilości użytego rozpuszczalnika w stosunku do wielkości odważki badanej próby,
- 2) stężenia roztworu kwasu cytrynowego i cytrynianu amonu,
- 3) stopnia rozdrobnienia próby do analizy,
- 4) czasu ekstrakcji
- 5) sposobu ekstrakcji,
- 6) temperatury ekstrakcji,
- 7) pH rozpuszczalnika,
- 8) składu chemicznego badanego termofosfatu.

Należy tu jeszcze wspomnieć o wpływie metody oznaczania zawartości fosforanów w ekstrakcie, na ostateczny wynik analizy w wypadku stosowania metod molibdenowych, cytrynianowo-magnezowych, czy też kolorymetrycznych o różnej dokładności oznaczania.

Metody oznaczania zawartości fosforanów rozpuszczalnych w roztworze kwasu cytrynowego polegają na ekstrakcji badanego nawozu w kolbach miarowych na mieszadle obrotowym i określeniu w ekstrakcie ilości związków fosforu.

Zwykle w metodach opisanych w literaturze (3, 4) określa się wielkość odważki badanej próby, czas ekstrakcji, niedostatecznie jednak zwraca się uwagę na konieczności zachowania innych wyżej wspomnianych parametrów. W wypadku ekstrakcji roztworem cytrynianu amonu podaje się różne przepisy na sporządzenie tego odczynnika, co prowadzi do uzyskania rozbieżnych wyników analizy chemicznej. Postanowiono zbadać niektóre warunki rozpuszczalności nowego nawozu termofosfatu magnezowego otrzymanego w Instytucie Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych w dotychczas stosowanych rozpuszczalnikach: 2% roztworze kwasu cytrynowego i w roztworze cytrynianu amonowego.

Rozpuszczalność termofosfatu magnezowego w 2% roztworze kwasu cytrynowego w zależności od odważki badanej substancji i czasu ekstrakcji

a) Część doświadczalna

Do prób wzięto termofosfat magnezowy o ϕ ziaren $< 0,10$ mm i ten sam gatunek termofosfatu magnezowego o ϕ ziaren 1,2 — 1,5 mm. Odważano ilości w zakresie 0,5 — 10 g sub-

stancji i ekstrahowano 250 ml 2% roztworu kwasu cytrynowego w kolbach miarowych Stohmanna tego samego kształtu. Ekstrahowano w ciągu 30 minut przez wstrząsanie na mieszadle obrotowym (35 obr/min). Po przesączeniu pobierano 50 ml roztworu, oddzielano krzemionkę i oznaczano fosforany. Wszystkie próby wykonano w tych samych warunkach dla obydwu granulacji termofosfatu. Zachowano kolejność dodawania odczynników, objętość roztworu, temperaturę, sposób wytrącania osadu, sączenia, przemycania i prażenia, aby uzyskać wyniki najbardziej porównywalne.

b) Wyniki doświadczeń

W tablicy 1 zebrane są cyfry charakteryzujące zależność rozpuszczalności termofosfatów w 2% roztworze kwasu cytrynowego od ilości ekstrahowanej substancji.

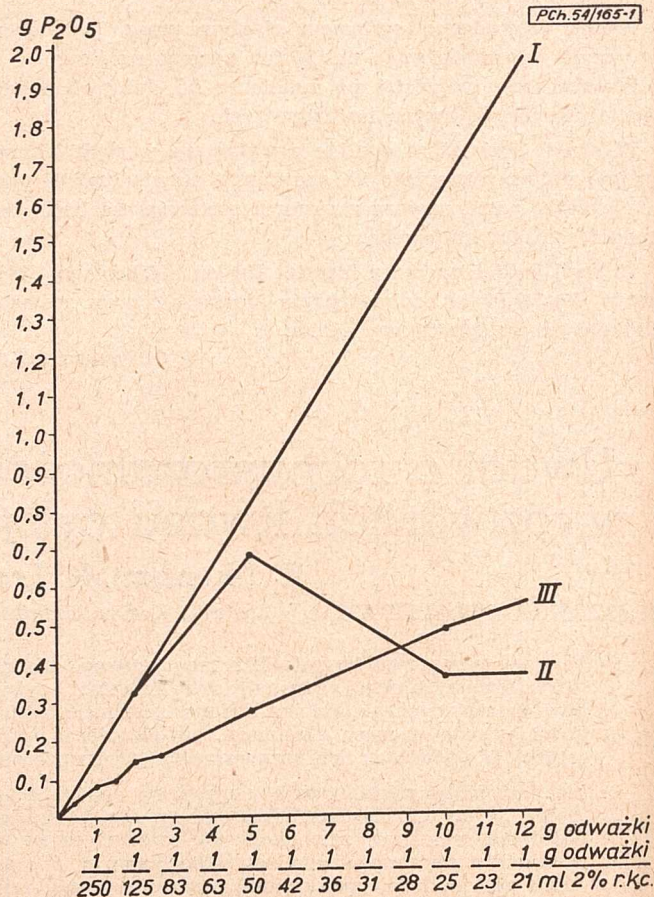
Zależność rozpuszczalności od odważki termofosfatu przedstawiają graficznie w prostopadłym układzie współrzędnych krzywe na wykresach (rys. 1 i 2).

Krzywa II (rys. 1) przedstawia zależność wyekstrahowanego P_2O_5 od odważki termofosfatu mielonego (ϕ 0,1 mm) w czasie półgodzinnej ekstrakcji 250 ml 2% roztworu kwasu cytrynowego.

W miarę wzrostu odważki termofosfatu wartości P_2O_5 rozpuszczonego w kwasie cytrynowym coraz bardziej odchylają się od prostej I przedstawiającej całkowitą zawartość P_2O_5 w poszczególnych odważkach termofosfatu.

Podczas ekstrakcji termofosfatu w ilości od 1 do 5 g wzrasta bezwzględna ilość wyekstrahowanego P_2O_5 . W tym punkcie krzywa załamuje się, tak że dalsze zwiększanie ekstrahowanej odważki wywołuje znaczny spadek bezwzględnej zawartości P_2O_5 w roztworze kwasu cytrynowego. Procentowa zawartość P_2O_5 w roztworze kwasu cytrynowego maleje stale podczas ekstrakcji coraz większych odważek (rys. 2). Kinetyczny przebieg reakcji pomiędzy roztworem kwasu cytrynowego a termofosfatem wyjaśnia równanie Boguskiego. Szybkość rozpuszczenia termofosfatu jest proporcjonalna do wielkości powierzchni substancji stałej (czyli do rozdrobnienia

Stężenie kwasu cytrynowego po określonym czasie ekstrakcji maleje także na skutek zobojętnienia kwasu cytrynowego zasadowymi składnikami termofosfatu, których ilość wzrasta wraz z użyciem coraz większej odważki substancji.



Rys. 1

Tablica 1

odważka w g		termofosfat mielony ϕ ziaren < 0,10 mm, całkowita zawartość fosforanów 16,2% P_2O_5			termofosfat granulowany ϕ ziaren 1,2—1,5 mm, całkowita zawartość fosforanów 16,2% P_2O_5		
termofosfatu	P_2O_5	fosforany rozpuszczone w 250 ml 2% kw. cytr. % P_2O_5	rozpuszczalność		fosforany rozpuszczone w 250 ml 2% kw. cytr. % P_2O_5	rozpuszczalność	
			g P_2O_5	%		g P_2O_5	%
0,5	0,08	16,2	0,08	100	11,3	0,056	69,8
1,0	0,16	16,2	0,16	100	8,5	0,084	52,5
1,5	0,24	16,0	0,237	98,8	7,7	0,106	47,5
2,0	0,32	15,8	0,312	97,6	7,2	0,142	44,4
2,5	0,40	15,7	0,388	96,9	6,3	0,155	38,8
5,0	0,81	13,9	0,695	85,8	5,7	0,285	35,2
10,0	1,62	3,6	0,360	22,2	4,9	0,490	30,3
12,0	1,94	3,0	0,359	18,5	4,5	0,537	27,7

i ilości termofosfatu) oraz do stężenia wolnego kwasu cytrynowego w fazie ciekłej.

Zwiększając więc odważkę ekstrahowanego termofosfatu zwiększa się sumaryczną powierzchnię. Ekstrahowanie jednak stałą ilością kwasu cytrynowego coraz większych ilości termofosfatu powoduje zmniejszenie stosunku kwasu cytrynowego do termofosfatu według wartości przedstawionych wzdłuż osi x.

Np. przy użyciu odważki 1 g na 250 ml 2% roztworu kwasu cytrynowego stosunek (250:1) maleje przy odważce 10 g do wartości (25:1).

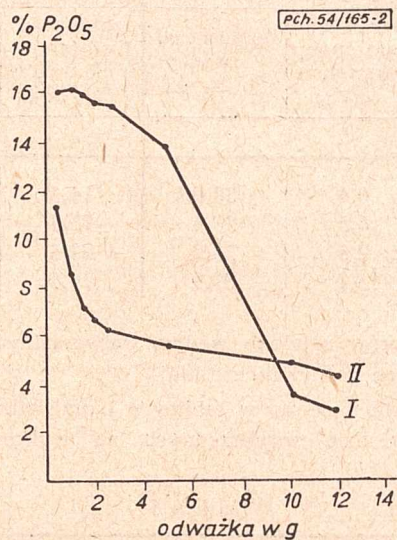
Procesy rozpuszczenia termofosfatu granulowanego (krzywa III) zachodzą wolniej niż mielonego z powodu mniejszej powierzchni ekstrahowanej substancji. Również stężenie wolnego kwasu cytrynowego maleje znacznie wolniej z powodu powolniejszej reakcji z zasadowymi związkami termofosfatu zachodzącej na mniejszej powierzchni zetknięcia substancji stałej z cieczą.

W punkcie „n” przecinają się krzywe II i III. W punkcie tym iloczyn powierzchni termofosfatu i stężenia kwasu cytrynowego dla termofosfatu granulowanego są sobie równe.

Szybkość rozpuszczania termofosfatu mielonego w 2%

roztworze kwasu cytrynowego jest większa niż odpowiedniego granulowanego.

Rozpuszczalność jednak termofosfatu o różnym rozdrobnieniu w 2% roztworze kwasu cytrynowego w odpowiednich wa-



Rys. 2

runkach (po różnym czasie ekstrakcji) jest równa. Wskazują na to wyniki zawarte w tablicy 2.

W czasie ekstrakcji zachowano stosunek ilości termofosfatu (mielonego i granulowanego) do kwasu cytrynowego, zmieniano natomiast czas ekstrakcji.

Już po półgodzinnej ekstrakcji na mieszadzie obrotowym termofosfatu mielonego o ϕ ziaren poniżej 0,1 mm, w roztworze znajduje się całkowita zawartość fosforanów. Natomiast w wypadku ekstrakcji tego samego gatunku termofosfatu granulowanego np. o ϕ ziaren 1,2 mm (75%) konieczne jest trzygodzinne wstrząsanie.

Tablica 2

czas ekstrakcji w godzinach	zawartość fosforanów rozpuszczalnych w 2% kwasie cytrynowym — % P ₂ O ₅	
	termofosfat mielony ϕ ziaren mniejsze od 0,1 mm	termofosfat granulowany 75% frakcji o ϕ 1,2 mm
0,5	16,1	11,8
1	16,0	13,1
2	16,1	15,1
3	—	16,0
4	8	16,1
5	—	16,0
24	16,0	16,1

Szybkość rozpuszczania termofosfatu jest funkcją jego powierzchni. Ze wzrostem ziarna substancji powinien przedłużać się czas ekstrakcji dla osiągnięcia tej samej rozpuszczalności.

Przyjmując rozpuszczalność termofosfatu w 2% roztworze kwasu cytrynowego (w warunkach określonych normami dla podobnych nawozów), jako miarę przyswajalności fosforu przez rośliny, należy spodziewać się w doświadczeniach wegetacyjnych wolniejszego pobierania fosforu z termofosfatu granulowanego niż ze zmielonego. Potwierdziły to doświadczenia T. Lityńskiego, H. Jurkowskiej i E. Gerlacha (5) przeprowadzone w warunkach kultur wazonowych z rajgrasem włoskim.

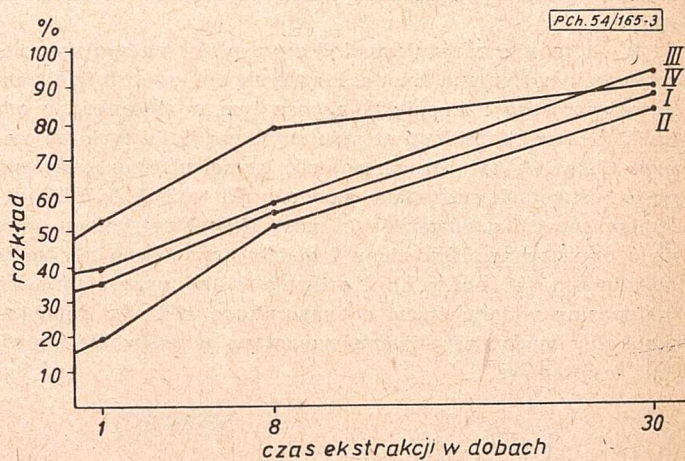
Wykorzystanie fosforu w tym samym okresie czasu z poszczególnych przemiałów zależy od rozdrobnienia termofosfatu. Im większe rozdrobnienie tym szybsze wykorzystanie fosforu. Termofosfat granulowany może być prawdopodobnie wykorzystany przez rośliny w późniejszym okresie wegetacji.

Ekstrakcja termofosfatu magnezowego 2% roztworem kwasu cytrynowego w spoczynku (bez mieszania)

Badano również rozpuszczalność termofosfatu magnezowego mielonego i granulowanego w roztworze kwasu cytrynowego nie stosując jednak mieszania na aparacie obrotowym. Dla porównania zbadano również zachowanie supertomasyny.

a) Część doświadczalna

Odważano 2,5 g termofosfatu względnie supertomasyny, umieszczano w kolbach miarowych na 250 ml i zalewano 2% roztworem kwasu cytrynowego. Kolby po jednorazowym wymieszaniu pozostawiano na okres czasu od 1 godz. do 30 dni w temperaturze 20°. Po określonym czasie roztwory sączone i oznaczano w nich zawartość fosforanów. We wszystkich oznaczeniach zmieniają się tylko dwa parametry: czas ekstrakcji i rodzaj substancji ekstrahowanej, inne pozostają stałe.



Rys. 3

b) Wyniki

Wyniki zawarte w tablicy 3 ilustruje wykres na rys. 3

Krzywa I przedstawia rozpuszczalność termofosfatu mielonego nr 1, II — rozpuszczalność termofosfatu granulowanego nr 1, krzywa III — rozpuszczalność termofosfatu nr 2, krzywa IV — rozpuszczalność supertomasyny w warunkach wyżej opisanych.

Jak wynika z wykresu, rozpuszczalność termofosfatu granulowanego po jednym dniu ekstrakcji jest dwukrotnie niższa niż odpowiedniego termofosfatu mielonego. Po około 8 dniach ekstrakcji różnice w rozpuszczalności termofosfatu mielonego i granulowanego zanikają. Porównując stopień rozkładu termofosfatów mielonych i supertomasyny, zauważyć można wyższy rozkład supertomasyny w początkowym okresie ekstrakcji. Po 30 dniach ekstrakcji stopień rozkładu termofosfatu jest w przypadku termofosfatu nr 2 wyższy od supertomasyny. Poza tym wyniki zawarte w tablicy 3 wykazują, że po 30 dniach ekstrakcji kwasem cytrynowym w spoczynku termofosfat mielony, granulowany i supertomasyna nie uzyskały rozpuszczalności odpowiadającej półgodzinnej ekstrakcji przez mieszanie na aparacie obrotowym.

Należy spodziewać się, że w glebie, gdzie odbywa się ciągłe krążenie wody, soków glebowych, gdzie istnieje żywność

Tablica 3

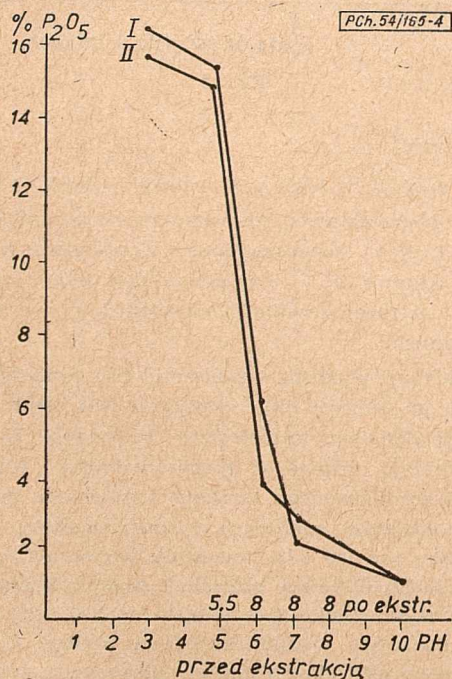
czas ekstrakcji	termofosfat nr 1 całk. zaw. fosfor. 16,2% P ₂ O ₅				termofosfat nr 2 całk. zaw. fosfor. 16,9% P ₂ O ₅ Ø ziaren < 0,1 mm		supertomasyna całk. zaw. fosfor. 30,2% P ₂ O ₅ Ø ziaren < 0,1 mm	
	mielony Ø ziaren 0,1 mm		granulowany Ø ziaren 0,2 — 1,5 mm		zawartość fosforanów w ekstrakcie P ₂ O ₅	rozpuszczal- ność %	zawartość fosforanów w ekstrakcie % P ₂ O ₅	rozpuszczal- ność % P ₂ O ₅
	zawartość fosforanów w ekstrakcie % P ₂ O ₅	rozkład %	zawartość fosforanów w ekstrakcie % P ₂ O ₅	rozpuszczal- ność %				
	a		b		c		d	
1 godzina	5,2	32,1	2,5	15,4	6,4	38,0	14,3	47,4
24 godzin	5,8	35,8	3,0	18,5	6,5	38,4	15,5	51,3
8 dni	9,0	55,6	8,4	51,8	9,5	56,2	23,5	77,8
30 dni	14,0	86,4	13,3	82,1	15,2	89,9	26,5	87,7

działalność mikroflory, mogą zaistnieć doskonale warunki dyfuzji, a w ich wyniku szybsze przyswajanie fosforu z termofosfatu.

Rozpuszczalność termofosfatu magnezowego w roztworach cytrynianu amonu o pH 3 — 10

Nieraz ocenia się wartość nawozu na podstawie zawartości fosforanów rozpuszczalnych w roztworze cytrynianu amonu, np. w wypadku precypitatu, superfosfatu, supertomasyny.

W literaturze znajdujemy kilka przepisów na sporządzenie roztworów cytrynianu amonu. Różnią się one zawartością kwasu cytrynowego i amoniaku, a poza tym w stosunku do odważki badanej substancji stosuje się różne ilości tych roztworów. Chcąc zbadać rozpuszczalność termofosfatu magnezowego w roztworach cytrynianu amonu o pH = 3, 5, 6, 7, 10, ekstrahowano 2,5 g odważkę (0,1 mm) 100 ml cytrynianu amonu o określonym pH w ciągu 2 godzin przy użyciu mieszadła obrotowego (35 obr./min). Następnie kolbę umieszczono na 0,5 godziny w termostacie o temperaturze 40°C. Po dopełnieniu kolby wodą destylowaną, oznaczano w roztworze zawartość fosforanów.



Rys. 4

Należy zaznaczyć, że przygotowane roztwory cytrynianu amonu o różnych pH zawierały stałe stężenie kwasu cytrynowego, a różniły się tylko ilością amoniaku.

pH roztworów ustalono według uniwersalnych papierków wskaźnikowych produkcji czeskiej.

Wyniki prób zebrano w tablicy 4 i przedstawiono w prostopadłym układzie współrzędnych na wykresie (rys. 4).

Tablica 4

cytrynian amonu pH	roztwór po ekstrakcji pH	termofosfat mielony nr 1	termofosfat mielony nr 2
		% P_2O_5	
3	3	15,6	16,5
5	5,5	15,1	16,5
6	8	4,1	6,4
7	8	2,8	2,3
10	—	0,8	0,8

Na krzywych dla obydwu gatunków termofosfatu widoczny jest bardzo wyraźny spadek rozpuszczalności podczas ekstrakcji cytrynianem amonu o pH 6 — 7.

Roztwory te po skończonej ekstrakcji wykazują pH = 8. Podwyższenie pH nastąpiło na skutek przejścia czynnych alkalii termofosfatu do roztworu.

Podwyższenie pH roztworu ekstrahującego zależy od ilościowego stosunku termofosfatu do roztworu cytrynianu amonowego.

W warunkach upraw polowych przesunięcie pH gleby wywołane przez nawożenie termofosfatem będzie znikome. Stosunek ilości termofosfatu do gleby wyrażony w kg wynosi 1:170 000. Poza tym silne buforowanie zachodzące w roztworach glebowych hamować będzie wszelkie zmiany stężenia jonów wodorowych.

Dlatego można nawozić skutecznie termofosfatem gleby o pH prawie = 7, przy czym są warunki do przeprowadzenia fosforanów zawartych w termofosfacie w roztwór glebowy.

Potwierdza się to w przeprowadzonych dotychczas doświadczeniach wegetacyjnych.

Tablica 5

odważka termofosfatu w g	zawartość fosforanów — % P_2O_5 (termofosfat nr 1 ϕ ziaren $< 0,1$ mm)	
	przy ekstrakcji 100 ml cytrynianu amonu	przy ekstrakcji 250 ml cytrynianu amonu
1,0	13,0	13,5
2,5	10,6	12,5
5,0	2,2	11,1

Zależność rozpuszczalności termofosfatu magnezowego w roztworze cytrynianu amonu od ilości P_2O_5 w ekstrahowanej substancji

Podobnie jak podczas ekstrakcji kwasem cytrynowym, rozpuszczalność termofosfatu magnezowego w roztworze cytrynianu amonu wzrasta przy zmniejszaniu stosunku fosforanów (odważki) do ilości rozpuszczalnika. Przeprowadzone doświadczenia z roztworem cytrynianu amonu o pH = 5,5 podczas ekstrakcji termofosfatu 100 lub 250 ml odczynnika dały wyniki podane w tablicy 5.

Tablica 6

Czas ekstrakcji na mieszadło obrotowym w godz.	Czas ekstrakcji na łaźni wodnej w godz.	Temperatura łaźni °C	Zawartość fosforanów w roztworze: % P_2O_5
2	—	40	3,8
2	0,5	40	4,0
2	2	40	4,5
2	5	40	4,7
2	0,5	90	5,5
2	2	90	7,3
2	5	90	7,5
2	4	40	4,5
2	4	65	7,3
2	4	90	7,4
48	4	40	4,5
48	4	65	7,5
48	4	90	7,7

W wypadku ekstrakcji 100 ml roztworu cytrynianu amonu przy pięciokrotnym wzroście odważki badanego termofosfatu zawartość rozpuszczalnych fosforanów obniża się siedmiokrotnie.

Przy wzroście odważki ekstrahowanego termofosfatu zwiększa się także ilość czynnych alkali, co wywołuje przesunięcie pH roztworu w kierunku alkaliczności i zmniejszenie rozpuszczalności fosforanów.

Podczas ekstrakcji 250 ml roztworu cytrynianu amonu podwyższenie pH roztworu jest mniejsze, wobec czego — wyższa rozpuszczalność fosforanów termofosfatu.

Wpływ czasu i temperatury ekstrakcji na rozpuszczalność termofosfatu magnezowego w roztworze cytrynianu amonu o pH 6

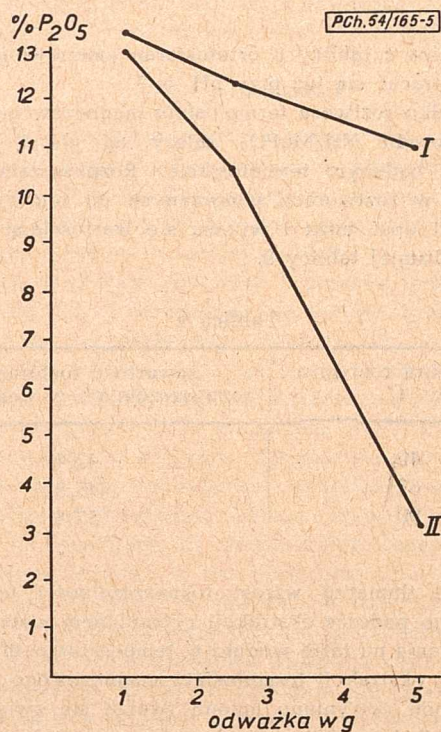
2,5 g odważkę termofosfatu ekstrahowano 100 ml roztworu cytrynianu amonu o pH = 6 w kolbie Stohmanna o pojemności 250 ml, wstrząsając przez 2 godziny na mieszadło obrotowym, następnie pozostawiono na łaźni wodnej od 0,5 do 5 godzin w temperaturze 40°, 65° lub 90°C. W przesączu oznaczano zawartość fosforanów metodą magnezową. Wyniki analiz podano w tablicy 6.

Ze wzrostem czasu ekstrakcji na łaźni wzrosła nieznacznie zawartość fosforanów rozpuszczonych w roztworze. Również podwyższenie temperatury łaźni zwiększa rozpuszczalność termofosfatu. Z tablicy 6 wynika, że temperatura 65° jest dostateczna do uzyskania maksimum rozpuszczalności.

Niektóre reakcje zachodzące w czasie ekstrakcji termofosfatu magnezowego roztworem cytrynianu amonowego

Rozpuszczalność termofosfatu magnezowego w roztworze cytrynianu amonu o pH = 6 wzrasta przy zwiększaniu stężenia odczynnika użytego do ekstrakcji. Potwierdzają to doświadczenia z roztworem cytrynianu amonu „rozcieńczonym” i „stężonym”, w których zawartość kwasu cytrynowego pozostaje w stosunku 1:10.

W czasie ekstrakcji termofosfatu rozcieńczonym roztworem cytrynianu amonu, po przedłużeniu czasu wstrząsania na mieszadło z 2 na 24 godziny, zawartość fosforanów rozpuszczalnych obniża się, roztwór osiąga pH = 8.



Rys. 5

Natomiast zwiększanie czasu wstrząsania podczas ekstrakcji stężonym roztworem cytrynianu amonu wywołuje wzrost rozpuszczalności, pH roztworu jest niższe niż podczas ekstrakcji rozcieńczonym roztworem.

W czasie ekstrakcji rozcieńczonym roztworem cytrynianu amonu wytrąsanie na mieszadło obrotowym i pH sprzyjają tworzeniu osadu fosforanu amonowo-magnezowego NH_4MgPO_4 .

Tablica 7

warunki ekstrakcji			termofosfat nr 1		termofosfat nr 2	
czas ekstrakcji na mieszadło obrotowym w godz.	czas ekstrakcji na łaźni w godz.	temperatura łaźni °C	cytrynian amonu rozcieńczony	cytrynian amonu stężony	cytrynian amonu rozcieńczony	cytrynian amonu stężony
			zawartość fosforanów w roztworze po ekstrakcji % P_2O_5			
2	0,5	40	4,2	7,1	6,4	14,8
24	0,5	40	2,2	12,8	1,0	15,9

Ta część fosforanów, którą zwiąże magnez, pozostaje w osadzie i powoduje zmniejszenie zawartości fosforanów w ekstrakcie podczas dłuższego wytrząsania.

Warunki wytrącania osadu NH_4MgPO_4 przy różnym pH roztworu obrazuje tabela 8. Próby przeprowadzono na wzorcowych roztworach fosforanów o znanym mianie przy dostatecznym nadmiarze jonów Mg.

Tabela 8

pH roztworu w którym wytrącano osad NH_4MgPO_4	ilość wytrąconego osadu NH_4MgPO_4 w g P_2O_5	procentowa zawartość fosforanów w osadzie w stosunku do całkowitej ilości P_2O_5 w roztworze
5	—	—
6	—	—
7	0,1076	42,3
8	0,2445	96,0
10	0,2511	98,5
nadmiar amoniaku	0,2549	100,0

Jak wynika z tablicy 8 ortofosforan amonowo-magnezowy zaczyna wytrącać się już przy pH = 7.

W wypadku roztworu termofosfatu magnezowego ilość wytrąconego osadu NH_4MgPO_4 zależy od pH i zawartości magnezu w badanym termofosfacie. Rozpuszczalność osadu NH_4MgPO_4 w roztworach podgrzanych do temperatury 40°, 65°, 90° jest dość duża i wyraża się wartościami podanymi w rubryce drugiej tablicy 9.

Tabela 9

temperatura roztworu w °C	zawartość fosforanów rozpuszczalnych w wodzie w %
40	42,4
65	45,3
90	57,4

Fakty te tłumaczą wzrost rozpuszczalności termofosfatu magnezowego podczas ekstrakcji cytrynianem amonu w okresie przebywania na łaźni wodnej w temperaturze 40°, 65° i 90°.

W czasie ekstrakcji termofosfatu magnezowego alkalicznymi roztworami cytrynianu amonu tworzą się związki zespolone Mg — P, które łatwo rozpuszczają się w kwaśnych roz-

tworach cytrynianu amonu i w 2% kwasie cytrynowym. Wykazały to próby, w których termofosfat magnezowy ekstrahowano dwukrotnie, najpierw alkalicznym roztworem cytrynianu amonu, a następnie kwaśnym o pH = 5,3.

Ponieważ istnieje prawdopodobieństwo tworzenia związku NH_4MgPO_4 w czasie ekstrakcji termofosfatu magnezowego alkalicznymi roztworami cytrynianu amonu, zbadano jego rozpuszczalność w tych odczynnikach oraz w 2% roztworze kwasu cytrynowego.

Tabela 10

roztwór do ekstrakcji	czas ekstrakcji	rozkład osadu NH_4MgPO_4 %
2% kwas cytrynowy	0,5	98,2
cytrynian amonu o pH 5	2	96,7
cytrynian amonu o pH 6	2	90,0
cytrynian amonu o pH 7	2	30,0
cytrynian amonu o pH 8	2	15,0
cytrynian amonu o pH 10	2	13,8

Osad NH_4MgPO_4 ekstrahowano w warunkach odpowiadających ekstrakcji termofosfatu. Wyniki zebrano w tablicy 10.

W warunkach doświadczenia osad NH_4MgPO_4 jest prawie całkowicie rozpuszczalny w 2% roztworze kwasu cytrynowego.

Rozpuszczalność jego w roztworach cytrynianu amonowego maleje z wzrostem pH.

Omówione wyżej badania określiły zachowanie się termofosfatu magnezowego w warunkach rozpuszczania w 2% kwasie cytrynowym oraz w mieszaninach kwasu cytrynowego i cytrynianu amonu. Wyniki wskazują na konieczność ścisłego określenia warunków przy oznaczaniu wartości nawozowej metodami chemicznymi.

Otrzymano 16.VI.54

Literatura

1. A. Sokołow, *Agrochimia fosfora*, Moskwa 1950
2. S. Gericke, *Angew. Chem.*, **60**, 98 (1948); **63**, 193 (1951); **64**, 164 (1952)
3. Verein deutsch. Düngerfabrikanten, *Untersuchung der Kunstdüngemittel*, Berlin 1916
4. Berl-Lunge, *Chemischtechnische Untersuchungsmethoden*, Berlin 1932
5. T. Lityński, H. Jurkowska, E. Gorlach, *Przem. Chem.*, **10(33)**, 187 (1954)

KONFERENCJA NAUKOWA NA TEMAT LEKÓW SYNTETYCZNYCH W GDAŃSKU

Staraniem Polskiego Tow. Chemicznego i pod egidą Wydz. III PAN odbędzie się w dniach 27—29 września br. w Gdańsku Konferencja Naukowa poświęcona syntetycznym środkom leczniczym. Podstawowa tematyka konferencji obejmuje:

- 1) środki wpływające na krzepliwość krwi
- 2) „ „ „ ciśnienie krwi
- 3) „ „ „ przeciwalergiczne

Zgłoszenia uczestnictwa przyjmuje Komitet Organizacyjny do dnia 5 września br. Autorów i współautorów nadesłanych referatów uważa się automatycznie za zgłoszonych.

Zaznacza się, że po dniu 5 września żadne zgłoszenia uczestnictwa nie będą mogły być przyjmowane.

Komitet Organizacyjny Konferencji naukowej
na temat leków syntetycznych w Gdańsku
Gdańsk—Wrzeszcz, Politechnika
Chemia B — Ip

Granulacja superfosfatu

P. Hoffman, J. Dankiewicz, E. Skołuda
i R. Pawłęty

661.632.231.66.099.2

Instytut Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych

Omówiono granulację superfosfatu według różnych metod. Przedyskutowano wpływ szeregu parametrów na proces granulacji w bębnie obrotowym. Scharakteryzowano proces granulacji superfosfatu na aparaturze krajowej.

Изложен процесс грануляции суперфосфата по различным методам. Обсуждено влияние ряда параметров на процесс грануляции во вращающемся барабана. Дана характеристика процесса грануляции суперфосфата на местной аппаратуре.

Granulating superphosphate by various methods has been described. The influence of some parameters on the granulating process in a rotating drum has been discussed. The process of granulating superphosphate in one of Polish plants, on an apparatus built in Poland, has been characterized.

Slabe, gdyż zaledwie 15—20%, wykorzystanie czynnika pokarmowego przez rośliny z superfosfatu wysiewanego rzutowo stało się bodźcem do szukania takich form i sposobów stosowania nawozów fosforowych, które pozwalałyby na lepsze wykorzystanie fosforu. Przyczyna tak słabego wykorzystania fosforu leży przede wszystkim w unieruchomieniu fosforu pod wpływem procesów chemicznych i fizycznych. W glebach zawierających znaczne ilości ziem alkalicznych rozpuszczalne w wodzie związki fosforu wiążą się z wapniem względnie magnezem dając trudno rozpuszczalne w wodzie dwu lub trójzasadowe fosforany względnie związki typu apatytowego, np. hydroksyapatyt. W glebach kwaśnych powstają przede wszystkim słabo rozpuszczalne w wodzie związki z żelazem i glinem. Poza tym zachodzi absorpcja kwasu fosforowego przez mikroorganizmy i koloidy bogate w Al_2O_3 i Fe_2O_3 .

Przyswajalność dla roślin różnych form związków fosforowych jest bardzo różna. Fosforany wapnia i magnezu nie tylko dwu ale i trójzasadowe stopniowo rozpuszczają się w wodzie zawierającej kwas węglowy i rozkładają się przy udziale kwasów humusowych. Z tego powodu ta część związków fosforowych gleby jest łatwiej przyswajalna niż fosforany żelaza i glinu. Spośród tych ostatnich o wiele łatwiej przyswajalny jest fosfor fosforanu glinu $AlPO_4$ niż fosfor zasadowego fosforanu glinu $Al_2(OH)_3PO_4$, czy też fosforanów żelaza.

Na skutek wyżej wspomnianych reakcji fizycznych i chemicznych jon fosforanowy wprowadzony do gleby z superfosfatem pozbawiony jest prawie zupełnie zdolności przesuwania się w glebie i zostaje unieruchomiony w tej warstwie gleby, w którą został wsiany. Sposób wprowadzania superfosfatu, a w szczególności głębokość wsiania posiada więc często decydujące znaczenie dla jego aktywności. Rośliny będą przyswajały fosfor tylko wtedy, gdy korzenie ich rozwijają się w strefie, w której został umiejscowiony jon fosforowy. Dlatego dla zwiększenia wykorzystania fosforu przez rośliny duże znaczenie posiada tzw. rzędowe wsiewanie superfosfatu, czyli wprowadzenie nawozu z ziarnem w bezpośrednim sąsiedztwie względnie na określonej niewielkiej odległości od ziarna.

Dalsze zwiększenie efektywności uzyskali uczeni radzieccy przez stosowanie superfosfatu w formie zgranulowanej. Ta postać nawozu przyczynia się do zachowania jego przyswajalności wskutek tworzenia się tak zwanych „ognisk fosforowych”, w których fosforany reagują tylko z najbliższą graniczącą ilością gleby.

Poza tym superfosfat granulowany posiada szereg zalet, z których najważniejsze są:

1. Granulowanie superfosfatu ułatwia wysiewanie go wraz z ziarnem.
2. Dzięki bezpośredniemu zetknięciu ziarna z granulkami nawozimy roślinę a nie glebę.
3. Wg doświadczeń Bierzowa i Fadiejewa superfosfat

zgranulowany oddziałuje w większym stopniu na mikroflorę gleby niż superfosfat pylisty.

4. Superfosfat granulowany wywiera dodatni wpływ na rozwój systemu korzeni rośliny.

Wzrost wydajności superfosfatu granulowanego w porównaniu z pylistym zależy od rodzaju nawożonej rośliny, od sposobu nawożenia oraz od warunków glebowych i klimatycznych.

Proces granulacji

Granulacją nazywamy sposób przeprowadzenia na drodze fizycznej materiału rozdrobnionego w formę zaglomerowaną o dowolnej wielkości. Ze względu na własności fizyczne superfosfatu stosuje się w praktyce dwie metody granulacji: prasowanie i system rotacyjny. Metody te są rozwiązywane różnie pod względem aparatury i procesu technologicznego. Najbardziej rozpowszechniona jest metoda granulacji superfosfatu systemem rotacyjnym. Metoda ta, stosowana także do granulacji innych substancji (sadze, drażetki), polega na poddawaniu materiału ruchowi obrotowemu, który powoduje tworzenie się granulek. W przypadku granulacji superfosfatu istnieje hipoteza, że w wyniku zbijania się cząstek pod wpływem działania siły odśrodkowej wywołanej ruchem obrotowym następuje przenikanie wolnego kwasu fosforowego zawartego w kanalikach na powierzchnię superfosfatu. Masa superfosfatu przechodzi w stan plastyczny i uzyskuje zdolność zlepiania się. Zjawisko to nie zostało dotychczas dokładnie zbadane. W pierwszej fazie procesu granulacji powstają zarodki granulek, które stopniowo wzrastają kosztem pyłu, a po jego wyczerpaniu następuje zlepianie się powstałych drobnych granulek w większe aglomeraty. Aglomeraty te stanowią produkt gotowy. Szybkość wzrostu granulek w pewnych granicach jest wprost proporcjonalna do zawartości wilgoci w superfosfacie.

Najbardziej znane są metody granulacji superfosfatu w bębnie i w mieszalniku Eiricha.

Metoda granulacji w bębnie polega na wprowadzeniu w ruch obrotowy świeżego superfosfatu w bębnie obrotowym nachylonym pod niewielkim kątem. Bęben obraca się z szybkością 7—8 obr/min.

W miarę potrzeby nawilża się superfosfat wodą lub parą wodną do zawartości ok. 14,5 do 15,5% H_2O , względnie mieszając z pyłem nawracanym po segregacji granulatu. W mieszalniku tego typu masa ulega zgranulowaniu w przeciągu dwóch do trzech minut. Ilość pyłu dodawanego do świeżego superfosfatu zależy od zawartości wilgoci w superfosfacie świeżym i od ilości pyłu, którym dysponujemy. Normalnie używa się pyłu w ilości ok. 10%, niekiedy jednak dodatek ten wynosi 18—20%. W NRD granuluje się superfosfat na tarczach obrotowych z kołnierzem pochylonym pod pewnym kątem. Odpowiedniej wielkości granulki przesuwają się ponad kołnierzem tarczy i opadają w dół na wózki.

Do granulacji superfosfatu między innymi używa się mieszalnika Eiricha. Mieszalnik Eiricha składa się z obracającej się misy, w której wiruje w kierunku przeciwnym do misy ekscentrycznie umieszczone mieszadło w postaci gwiazdy. Misa obracając się podprowadza stale materiał pod wirującą gwiazdę. Przy szybkości misy 7 obr/min szybkość obrotów gwiazdy wirującej wynosi 35 obr/min.

Czas granulacji wynosi 3—4 min. Rozmiar ziaren może być regulowany przez zmianę:

- 1) szybkości obrotów mieszalnika,
- 2) ilości dodawanej wody,
- 3) temperatury.

Granulki otrzymywane w mieszalniku Eiricha są mniej trwałe aniżeli otrzymywane w bębnie, gdzie ulegają pewnemu utwardzeniu już przed suszeniem.

Suszenie granulowanego superfosfatu

Suszenie granulowanego superfosfatu przeprowadza się w suszarni bębnowej. W suszarni zachodzi dalszy proces granulacji do chwili powierzchniowego obsuszenia granulek. Dalszej granulacji w suszarni można uniknąć przez pudrowanie mokrych granulek suchym pyłem superfosfatowym przed wprowadzeniem do suszarni. Suszenie odbywa się bezprzeponowo we współprądzie gazów spalinowych tak, aby najgorętszy gaz stykał się z najwilgotniejszym produktem, co zmniejsza niebezpieczeństwo spiekania granulek. Temperatura granulek w procesie suszenia nie powinna przewyższać 85°C dla uniknięcia przejścia rozpuszczalnego fosforanu jednowapniowego w trudniej przyswajalne pirofosforany i metafosforany wapnia.

Temperatura gazów wyjściowych musi być dostatecznie wysoka, aby uniknąć kondensacji pary wodnej oraz hydrolizy fluorku krzemu:



Hydroliza ta powoduje osadzanie krzemionki w przewodach. Produkty hydrolizy działają korozyjnie na tworzywo. W procesie suszenia granulek ulatniają się związki fluoru, wskutek czego zawartość ich w granulowanym produkcie zmniejsza się o 50 do 70% w stosunku do ilości znajdującej się w świeżym superfosfacie. Superfosfat granulowany i wysuszony zawiera na ogół o 1% mniej wolnego kwasu fosforowego aniżeli superfosfat wyjściowy. Zawartość wilgoci w wychodzących z suszarni granulach winna wynosić 2,5—6% w zależności od systemu granulacji. Granulki wytworzone w bębnie mogą zawierać 4—6% wilgoci po wysuszeniu i wytrzymują ciśnienie magazynowania nie ulegając pokruszeniu, natomiast wysuszone granulki z mieszalnika Eiricha nie powinny zawierać więcej niż 3% wilgoci, aby wytrzymały ciśnienie przy magazynowaniu.

Segregacja granulek

Granulki po wysuszeniu poddaje się chłodzeniu. Chłodzenie zapobiega zbijaniu się granulek przy magazynowaniu, przyspiesza proces krystalizacji, co ułatwia kruszenie dużych granulek oraz powoduje usunięcie resztek lotnych związków fluoru, jeżeli chłodzenie polega na przedmuchiwaniu powietrzem.

Po ochłodzeniu granulki ulegają rozdzieleniu w segregatorze sitowym na trzy frakcje:

- 1) nadziarno,
- 2) frakcja właściwa,
- 3) podziarno.

Granulki o nadmiernej wielkości czyli o średnicy większej niż 5 mm idą do młyna walcowego celem rozdrobnienia.

Granulki o rozmiarach 1—5 mm stanowią właściwy produkt i są workowane. Granulki o średnicy mniejszej niż 1 mm zawracane są do granulacji. Granulowany superfosfat winien pozostawać w magazynie 3—7 dni, poprawia się wtedy jego struktura fizyczna i zachodzi dalszy proces dojrzewania. Woda, którą zawiera granulowany superfosfat w ilości ca 6%, podlega następującym przemianom: około 2% wilgoci przechodzi w formę związaną (krystalizacja) i około 1,5% wyparowuje podczas magazynowania.

Wpływ różnych parametrów na proces granulacji w bębnie obrotowym

Instytut Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych przeprowadził próby granulacji superfosfatu metodą prasowania. Uzyskane wyniki negatywne nie rokowały nadziei na pomyślne pod względem ekonomicznym rozwiązanie tej metody w skali przemysłowej, wobec czego przystąpiono do prób granulacji w bębnie. Z uwagi na pozytywne wyniki tych prób przeprowadzono bliższe badania nad procesem granulacji bębnowej mające na celu określenie wpływu następujących parametrów:

- 1) zawartość wilgoci w superfosfacie,
- 2) zawartość wolnego kwasu fosforowego,
- 3) stopnia przemiału mlewa,
- 4) temperatury superfosfatu,
- 5) ilości wsadu.

Próby przeprowadzono w bębnie z blachy żelaznej długości 1000 mm, średnicy 700 mm, który obracał się z szybkością 24 obr/min. Kąt nachylenia bębna wynosił 3°. Na jeden z końców bębna nałożono kołnierz blaszany o szerokości 50 mm.

Badanie wpływu wielkości wsadu na czas granulacji przeprowadzono w bębnie o długości 220 mm, średnicy 280 mm, obracającym się z szybkością 30 obr/min. Do badań użyto świeżego superfosfatu krajowego wyprodukowanego z następujących mlew:

- 1) maroko I i apatyty w stosunku 10:1,
- 2) apatyt i maroko III w stosunku 2:1.

Superfosfat użyty do badań wsypywano ręcznie do bębna i poddawano ruchowi rotacyjnemu dopóki nie uległ zgranulowaniu, tzn. aż do wytworzenia 50% granulek o wielkości 2 — 4 mm.

Przy badaniach wpływu wielkości wsadu na czas granulacji odważano odpowiednią ilość superfosfatu, wsypywano do bębna, mierzono temperaturę i wysokość warstwy superfosfatu.

Po odpowiednim czasie granulacji i wysuszeniu przeprowadzano analizę sitową.

Wyniki badań wskazują na to, że zawartość wilgoci w superfosfacie użytym do granulacji w bębnie nie powinna być niższa niż 14%. Zawartość wilgoci jest odwrotnie proporcjonalna do czasu granulacji. Czas granulacji jest odwrotnie proporcjonalny do zawartości wolnego kwasu w supersfosfacie. Nie stwierdzono wpływu temperatury superfosfatu produkcyjnego i ilości wsadu na czas powstania granulek w warunkach przeprowadzonych doświadczeń. W r. 1952 na aparaturze półtechnicznej wyprodukowano 100 ton superfosfatu granulowanego nie napotykając na poważniejsze trudności technologiczne.

Zdobyte doświadczenia zostały wykorzystane przy projektowaniu aparatury technicznej, a otrzymany produkt został przekazany rolnictwu do doświadczeń agrochemicznych.

Po osiągnięciu pełnego rozwoju przemysłu nawozów fosforowych przewiduje się granulowanie 80% produkowanego superfosfatu.

Tabela 1

Wpływ zawartości wilgoci, wolnego kwasu i stopnia przemiału mlewa na szybkość granulacji superfosfatów wyprodukowanych z mlewa maroko I i apatyty (10:1)

Zawartość wilgoci w superfosfacie w %	Wolny kwas w superfosfacie w %	Czas granulacji w minutach	Przemiał mlewa*) w %
11,29	4,14	wynik negatywny	52
12,89	5,53	„	51
13,85	6,76	„	45
14,92	7,75	25	58,5
14,93	6,62	28	50
14,98	9,13	14	43
16,42	5,58	7	43
17,40	5,68	4	43

*) Przemiał mlewa to suma pozostałości na sicie 0,25 mm.

Tabela 2

Wpływ zawartości wilgoci, zawartości wolnego kwasu i stopnia przemiału mlewa na granulację superfosfatów z mlewa apatyty i maroko III (2:1)

Zawartość wilgoci w superfosfacie w %	Zawartość wolnego kwasu w %	Czas granulacji w minutach	Przemiał mlewa w %
13,69	8	wynik negatywny	21
14,78	6,90	25	19
14,75	9,04	7	26
14,92	7,01	10	29
15,07	6,66	12	29
16,62	6,98	3	30

Tabela 3

Wpływ temperatury superfosfatów na proces granulacji superfosfatów z mlewa apatyty i maroko III (2:1)

Numer próby	Zawartość wilgoci w %	Temperatura w °C	Czas granulacji w minutach
1	15,26	70	10
2	15,26	35	10
3	16,83	65	3
7	16,82	30	3

Tabela 4

Wpływ ilości wsadu na proces granulacji superfosfatów wyprodukowanych z mlewa apatyty i maroko III (2:1)

Numer próby	Wsad w kg	Strzałka czyli wysokość warstwy wsadu w cm	Czas granulacji w minutach	Temperatura superfosfatu w °C	U w a g i
1	1	3	6	50	superfosfat o tym samym składzie
2	3	8	6,5	50	
3	5	12,5	6	50	
4	1	3	24	50	
5	3	9	26	50	superfosfat o tym samym składzie
6	5	14	25	50	

Charakterystyka procesu granulacji superfosfatów na aparaturze produkcyjnej w jednej z krajowych wytwórni

Na podstawie doświadczeń własnych i zdobytych w czasie praktyki odbytej w Węgierskiej Republice Demokratycznej w roku 1953 uruchomiono pierwszą w Polsce aparaturę do granulacji superfosfatów opartą na połączonym działaniu mieszalnika Eiricha i suszarni bębnowej. Świeży gorący superfosfat o temperaturze ca 50°C miesza się z pyłem i wodą w mieszalniku Eiricha, gdzie następuje powstawanie zarodków granulek. Wielkość ich zależy od czasu mieszania superfosfatów w mieszalniku, przy czym szybkość wzrostu średnicy granulki zależy od zawartości wilgoci. Rodzaj mlewa oraz reżim technologiczny produkcji superfosfatów wyjściowego wpływa na stopień narastania granulek.

W suszarni bębnowej następuje dokończenie granulacji i wygładzenie powierzchni oraz proces suszenia granulek.

Poczynione obserwacje wykazały wpływ temperatury gazów na wlocie suszarni na przebieg granulacji w bębnie suszarni oraz wpływ wolnej kwasowości superfosfatów na przebieg procesu suszenia granulek. Temperatura gazów na wlocie suszarni wyższa niż 450°C powoduje przerwanie granulacji w bębnie suszarni i przyczynia się do powstawania dużej ilości drobnych granulek i pyłu. Utrzymywanie wolnej kwasowości w granicach 7 — 8% umożliwia dostateczne wysuszenie granulek przez zastosowanie zwiększonego przepływu gazów przez suszarnię bez podwyższenia temperatury na wlocie suszarni. W wypadku, gdy superfosfat użyty do granulacji zawiera więcej niż 8% wolnego kwasu, podwyższanie temperatury jest niezbędne. Odfluorowanie superfosfatów granulowanych dochodziło do 40% zawartości fluoru w superfosfacie pylistym.

Fluor oznaczano metodą kolorymetryczną.

W ciągu kilkumiesięcznego okresu ruchu tej aparatury zdołano zlikwidować większość przeszkód w procesie tak natury mechanicznej jak również technologicznej uzyskując zakładaną w projekcie wydajność aparatury. Spostrzeżenia podczas procesu, o których była mowa powyżej, wykorzystano przy projektowaniu dalszych jednostek produkcyjnych.

Prac badawczych nad procesem granulacji nie można jeszcze jednakże uważać za zakończone. W dalszych pracach należy dążyć do: 1) jaknajbardziej równomiernego granulatu, 2) takiego ustawienia reżimu technologicznego procesu granulacji, który by pozwalał na zwiększenie stopnia rozkładu.

Ze względu na to, że na proces granulacji ma wpływ bardzo wiele czynników, dotychczasowe wyniki prac pozwalają jedynie na bardzo przybliżone określenie parametrów produkcji tego nawozu i warunków, jakim powinien odpowiadać superfosfat pylisty używany do granulacji.

Otrzymano 2.VII.54

Literatura

1. I. Binsztejn, Nawozy granulowane, Warszawa 1952
2. M. E. Pozin, Technologie mineralnych solej, Moskwa 1949
3. A. Brunne, F. Zwanzig, M. Koch, Chem. Techn., 7 385 (1953)
4. M. Parrish, A. Ogilvie, Calcium Superphosphate and Compound Fertilizers, their Chemistry and Manufacture, London 1946
5. K. Lasiewicz, Przem. Chem., 10(33), 36 (1954)

Kinetyka utleniania pirytu krajowego

E. Kowalska

541.124:542.943:622.366.12

Katedra Chemii Górniczej Pol. Śląska w Gliwicach

Podano przegląd wyników dotychczasowych badań nad kinetyką spalania pirytów. Omówiono metodę i wyniki pracy badawczej nad kinetyką utleniania jednego z pirytów krajowych. Badano piryty o różnej granulacji i w warstwach o różnej grubości z punktu widzenia ich przydatności przemysłowej. Na podstawie uzyskanych wyników wyprowadzono wzór matematyczny określający czas prażenia pirytów w zależności od temperatury, grubości warstwy, granulacji i stopnia wyprażenia.

Сделан обзор доныне проведенных исследовательских работ по кинетике обжига колчеданов. Рассмотрен метод и результаты работ по кинетике окисления местного колчедана. Проведены исследовательские работы, с точки зрения их пригодности в промышленности, для колчедана разной грануляции и в слоях различной толщины. На основании полученных результатов представлено уравнение, определяющее время обжига колчедана в зависимости от температуры, толщины слоя, грануляции и степени обжига.

A survey of results of investigation reported in connection with the kinetics of pyrite roasting has been given. A method and results of work with one of the Polish pyrites have been discussed. Pyrites of different granulation and in layers of different thickness have been investigated from the point of view of industrial application. On the basis of the results obtained, a mathematical formula determining the time of pyrite roasting in dependence of the temperature, the thickness of layer, the granulation, and the degree of roasting has been deduced.

Głównym składnikiem pirytu jest FeS_2 . Utlenianie dwusiarczku żelaza jest procesem skomplikowanym i przechodzi przez szereg reakcji pośrednich, niezupełnie jeszcze dotąd wyjaśnionych. Przebieg tych reakcji zależy w dużym stopniu od warunków, w jakich prowadzi się proces utleniania.

Przebieg utleniania dwusiarczku żelaza można przedstawić w dwóch fazach. W pierwszej fazie następuje termiczny rozkład pirytu według równania: $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{S}$, przy czym wydzielona siarka ulega utlenieniu do SO_2 . Reakcje przebiegające w pierwszej fazie procesu zostały bezspornie stwierdzone i istota ich przebiegu nie podlega żadnym zastrzeżeniom.

W drugiej fazie następuje dalsze utlenianie wydzielonego FeS , które można przedstawić następującym równaniem: $4 \text{FeS} + 7 \text{O}_2 = 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4 \text{SO}_2$. Przebieg utleniania FeS do SO_2 i Fe_2O_3 odbywa się poprzez liczne stadia pośrednich reakcji, zatem równanie powyższe może być traktowane jedynie jako równanie sumaryczne. Według Wendeborna¹⁾ istnieje możliwość przebiegu 16 różnych reakcji, które zachodzą głównie w wyniku wtórnego działania powstałych tlenków żelaza na nieprzereagowany FeS oraz działania SO_2 i O_2 na Fe_2O_3 . W wyniku tych reakcji tworzą się między innymi takie produkty, jak: FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, S , SO_2 , SO_3 i inne. Ilości poszczególnych produktów zależą od warunków, w jakich zachodzi reakcja.

Przy prażeniu pirytu domieszki innych metali takich, jak Cu , Al , Sb , Zn , Ca , Ba i inne, które zawsze znajdują się w pirycie, ulegają obok dwusiarczku żelaza również utlenieniu, komplikując jeszcze bardziej zagadnienie z punktu widzenia statyki chemicznej. Rozpatrując proces utleniania pirytu pod względem kinetyki chemicznej należy stwierdzić, że mechanizm procesu jest bardzo skomplikowany i znacznie różni się np. od mechanizmu spalania siarki, gdzie w wyniku spalania otrzymuje się tylko produkty gazowe. W odróżnieniu od spalania siarki elementarnej, przy prażeniu pirytu obok produktów gazowych powstają i produkty stałe. Te produkty stałe, pozostając w ziarnie prażonego pirytu, pokrywają coraz to grubsza warstwą niewyprażone wnętrza ziarna. Dlatego też wyprażanie pirytu ziarnistego związane jest z koniecznością dyfuzji tlenu poprzez tę warstwę do wnętrza ziarna i dyfuzji dwutlenku siarki zachodzącej w przeciwnym kierunku. Kinetyka tego ważnego przemysłowego procesu nie jest dotychczas dostatecznie poznana. Prace z dziedziny kinetyki w układach wielofazowych, szczególnie dotyczące kinetyki procesu prażenia rud siarkonośnych, są stosunkowo nieliczne. W ostatnich latach zostały przeprowadzone w ZSRR badania nad kinetyką prażenia siarczków.

Mielnik, Lesochin, Kopylew i Traber²⁾ badali wpływ powierzchni prażenia oraz temperatury na szybkość spalania pirytu. Malin³⁾ w związku z intensyfikacją pracy pieców typu W. Ch. Z. badał wpływ temperatury, rozdrobnienia i stężenia O_2 i SO_2 na szybkość spalania pirytu. W dalszych swych pracach Malin⁴⁾ przeprowadził badania nad wpływem tych samych parametrów na szybkość dysocjacji czystego dwusiarczku żelazowego oraz na szybkość prażenia czystego siarczku żelazowego. Na podstawie prawidłowości, stwierdzonych dla procesu prażenia czystego siarczku żelazowego, Malin wyprowadza ogólny wzór na czas spalania pirytu. Wzór ten nie uwzględnia parametru, występującego w warunkach pracy pieców prażalnych, jakim jest grubość warstwy prażonego pirytu. W rozważaniach i obliczeniach Malin nie opiera się na kinetycznym równaniu reakcji, dlatego też stałe szybkości reakcji obliczone z wykresów są tylko wartościami względnymi a nie rzeczywistymi. Ponadto matematyczne ujęcie materiału eksperymentalnego przy wyprowadzeniu wzoru na czas potrzebny do wyprażenia pirytu opiera się na założeniu, że ziarna pirytu są idealnie kuliste. Stąd też podany wzór ma charakter przybliżony.

Schwab i Philinis⁵⁾ przeprowadzali badania nad kinetyką prażenia pirytu w granicach temperatur 400°C — 500°C . W pracach tych autorom chodziło raczej o wyjaśnienie mechanizmu reakcji prażenia pirytu.

Celem niniejszej pracy było zbadanie kinetyki prażenia pirytu krajowego w zastosowaniu do warunków prażenia pirytu w technicznych piecach mechanicznych. Przyjęto jako podstawę badań, że w warunkach pracy mechanicznych pieców prażalnych na szybkość przebiegu reakcji powinny mieć bezpośredni wpływ następujące czynniki: temperatura, wielkość ziarna pirytu oraz grubość prażonej warstwy. Ustalenie i matematyczne ujęcie wpływu wyżej podanych czynników na szybkość utleniania pirytu krajowego było bezpośrednim celem niniejszej pracy. Poza oznaczeniem nieznanych wartości stałej szybkości reakcji i energii aktywacji, postawiono sobie za zadanie ustalenie na podstawie wykonanych pomiarów ogólnego matematycznego wzoru na czas potrzebny do wyprażenia pirytu w oparciu o równania kinetyczne.

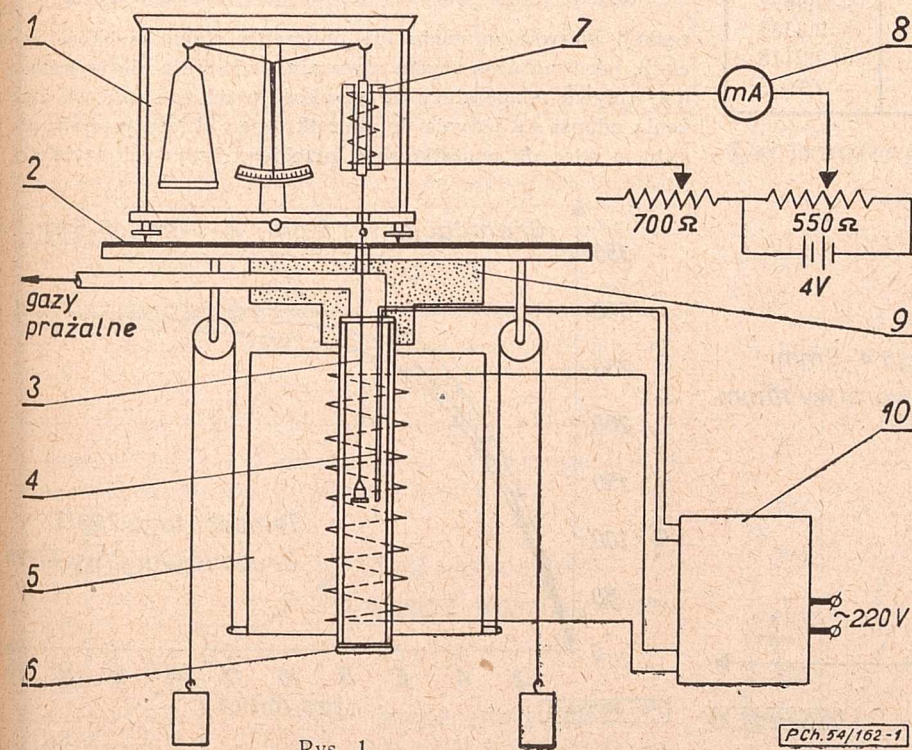
W mechanicznych piecach prażalnych występuje jeszcze dodatkowy czynnik mający wpływ na szybkość utleniania pirytu, a mianowicie odnawianie powierzchni prażalnej pirytu na skutek mechanicznego przegarniania, który to czynnik nie mógł być uwzględniony w warunkach przeprowadzonego doświadczenia. Czynnik ten jest jednak kompensowany przez stosowanie przy pomiarach cienkich warstw pirytu.

Metoda i aparatura

Miarą szybkości utleniania pirytu z punktu widzenia użytkowego będzie ubytek siarki w ciągu jednostki czasu. We wszystkich dotychczasowych pracach, zajmujących się kinetyką utleniania rud siarkonośnych, ubytek siarki oznaczany był przez analizę gazu wydzielającego się w czasie prażenia próbki. W pracy niniejszej zastosowano metodę grawimetryczną. Metoda grawimetryczna w zastosowaniu do badania kinetyki reakcji utleniania pirytu nie jest tak prosta, jak np. przy zastosowaniu do badania kinetyki spalania siarki elementarnej. Przy prażeniu pirytu bowiem ubytek ciężaru próbki nie jest równoznaczny z ubytkiem siarki. Dlatego też, aby móc metodę tę zastosować przy prażeniu pirytu, należało najpierw ustalić na drodze analitycznej zależność między ubytkiem ciężaru próbki a ubytkiem siarki.

Wstępne próby zastosowania metody grawimetrycznej do badań nad kinetyką utleniania pirytu wykazały, że metodę tę można stosować z powodzeniem jedynie w zakresie temperatur nieprzekraczających 800°C . Powyżej tej temperatury reakcja przebiega już zbyt energicznie z wydzielaniem poza naczynko z odważką pirytu obfitych snopów iskier, wskutek czego nie można oznaczyć istotnej straty ciężaru próbki powstającej w wyniku reakcji chemicznej.

Do mierzenia w sposób ciągły postępów reakcji utleniania pirytu zastosowano wagę elektromagnetyczną zmontowaną w zestaw aparaturowy, przedstawiony na rys. 1.

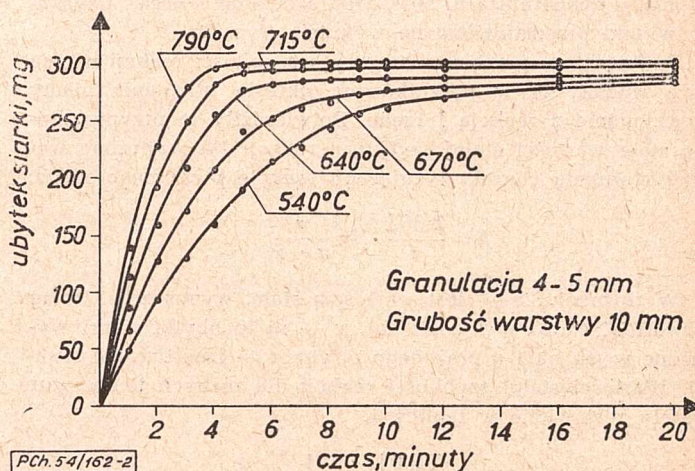


Rys. 1

Do ruchomego rdzenia cewki⁷⁾ przymocowano drucik platynowy, który przechodził przez otwór w podstawie wagi. Do tego drucika podwieszono za pośrednictwem pierścienia z miki drugi drucik platynowy, na którym z kolei zawieszony był koszyczek z drutu platynowego. Na koszyczku tym leżała płytka porcelanowa o średnicy 25 mm i grubości 3 mm, na której umieszczano pierścienie porcelanowe o średnicy wewnętrznej 10 mm i wysokości 5, 10, 20, 40 mm napełnione po brzegi pirytem. Na pierścieniu z pirytem kładziono drugi pier-

ścień pusty celem zabezpieczenia przed ewentualnym wypływaniem się wypałów pirytowych na skutek zwiększania się objętości w pewnych okresach prażenia.

Próbkę pirytu umieszczano w piecu elektrycznym (5), którego stałą i żadaną temperaturę utrzymywano za pomocą ter-



Rys. 2. Wpływ temperatury na szybkość utleniania pirytu

moregulatora (10). Ubytek ciężaru badanej próbki pirytu w czasie prażenia oznaczano, odczytując w sposób ciągły na miliamperomierzu (8) natężenie prądu, jaki płynął przez zwoje cewki w chwili zrównoważenia wagi. Do regulacji prądu przepuszczanego przez cewkę służyły opornice suwakowe. Odczyty natężenia prądu robiono w określonych odstępach czasu.

Część doświadczalna

Do badań użyto pirytu z jednej z kopalń krajowych. Piryty przesiano przez sita i zebrano jednolite kawałki o wielkości 10 mm. Kawałki te rozdrobniono, ponownie przesiano przez sita, zbierając granulacje 1 — 1,5 mm, 2 — 3 mm, 4 — 5 mm. W średnich próbkach pirytu, pobranych z poszczególnych granulacji, oznaczono zawartości siarki całkowite metodą suchą. Zawartość siarki w próbkach pirytu poszczególnych granulacji była jednakowa i wynosiła 37,5%.

1. Waga elektromagnetyczna
2. Płyta azbestowa
3. Drucik platynowy
4. Termopara
5. Piec elektryczny
6. Kłapa regulująca dostęp powietrza
7. Cewka z ruchowym rdzeniem
8. Miliamperomierz
9. Płyta grafitowa
10. Termoregulator

Przed przystąpieniem do właściwych pomiarów wycechowano wagę, tj. ustalono zależność między ubytkami ciężaru próbki i równoważnymi im natężeniami prądu przepływającego przez cewkę. Następnie ustalono zależność między ubytkiem ciężaru badanej próbki a ubytkiem zawartości siarki w próbce przez przeprowadzenie w temp. 640°C kilkudziesięciu częściowych prażeń pirytu w różnych okresach czasu, przy czym po oznaczeniu ubytku ciężaru każdą próbkę poddawano analizie wagowej w celu określenia zawartości siarki.

Na podstawie tych dwóch zależności można już było przystąpić do właściwych ciągłych pomiarów, gdyż bezpośrednio z pomiaru natężenia prądu, przepływającego przez cewkę

^{*)} Aparaturę zbudowano według wzoru użyczonego przez Zakład Technologii Nieorganicznej Politechniki Wrocławskiej oraz w czasie pracy korzystano z cennych uwag Kierownika wyżej wspomnianego Zakładu prof. Włodzimierza Bobrownickiego.

w momencie sprowadzania wagi do zera, można było odczytać ubytek siarki w próbie w określonym czasie.

Wpływ temperatury na szybkość utleniania pirytu zbadano prowadząc pomiary na pirycie o granulacji 4 — 5 mm przy stałej wysokości warstwy prażonego pirytu wynoszącej 10 mm w temperaturach: 500°, 570°, 640°, 715° i 790°C. Uzyskane wyniki przedstawiono na wykresie (rys. 2).

Z charakteru przebiegu krzywych szybkości reakcji można było wnosić, że w początkowym okresie utleniania mamy do czynienia z reakcją I rzędu. Potwierdziły to przypuszczenie stałe wartości stałej szybkości reakcji (k) wyliczone według równania charakteryzującego reakcję pierwszego rzędu:

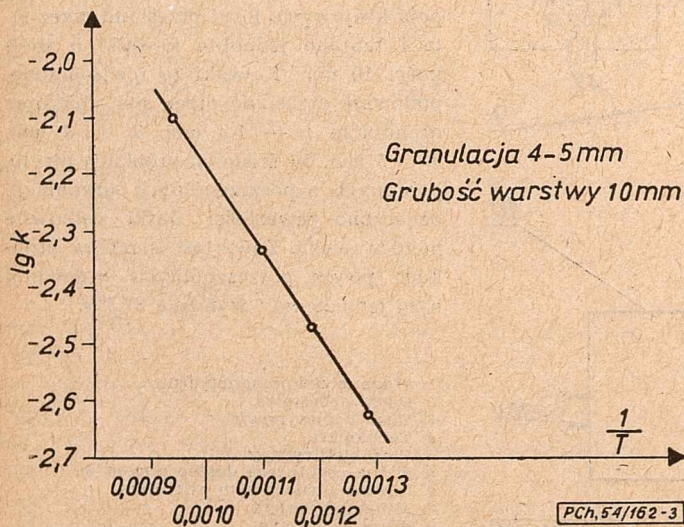
$$k = \frac{2,303}{\tau} \cdot \lg \frac{a}{a-x}$$

W równaniu: a — jest wartością stałą, wynoszącą 375 mg (zawartość siarki w 1 g pirytu), x — są to ubytki siarki wyrażone w mg na 1 g prażonego pirytu, τ — czas trwania reakcji. Wartości stałej szybkości reakcji dla różnych temperatur zostały zestawione w tabelicy 1.

Tabela 1

Temperatura		Stała szybkości reakcji $k \cdot 10^3 \text{ sek}^{-1}$	$\lg k$
$t^\circ\text{C}$	$T^\circ\text{K}$		
500	773	2,38	— 2,6234
570	843	3,41	— 2,4672
640	913	4,64	— 2,3335
715	988	6,14	— 2,2118
790	1063	7,81	— 2,1073

Dane zawarte w tabelicy 1 przedstawiono na wykresie (rys. 3) w układzie współrzędnych $\lg k$ i $1/T$.



Rys. 3. Zależność stałej szybkości od temperatury

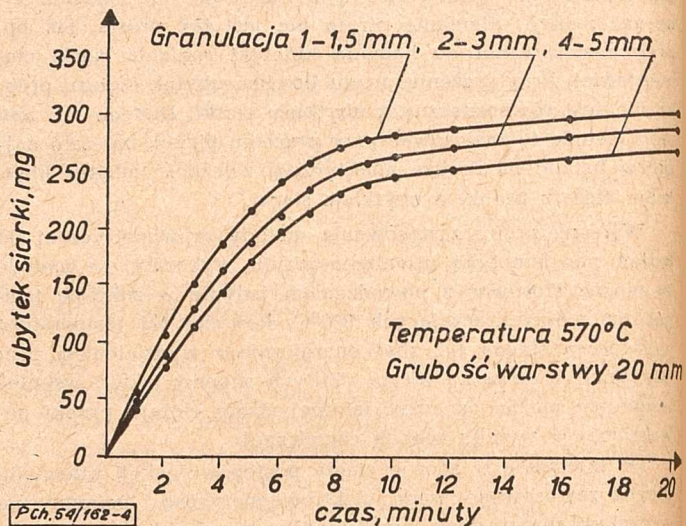
Otrzymana na wykresie linia prosta świadczy, że zależność szybkości reakcji prażenia pirytu od temperatury można przedstawić wzorem Arrheniusa:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{R \cdot T^2}$$

gdzie k — oznacza stałą szybkości reakcji, E — energię aktywacji, R — stałą gazową T — temperaturę w °K.

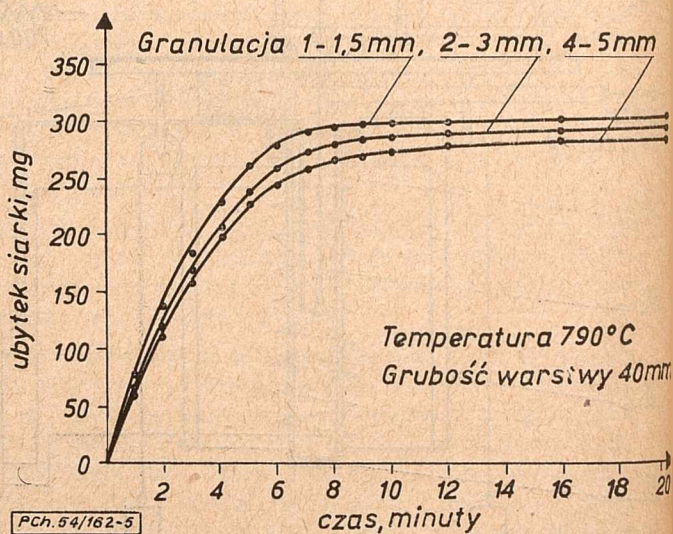
Znając stałe szybkości reakcji dla różnych temperatur przy niezmiennych innych warunkach prażenia, obliczono ze wzoru Arrheniusa wartość pozornej energii aktywacji, która wynosi 6693,5 kal.

Niska wartość energii aktywacji wskazuje na fakt, że szybkość reakcji nie jest określona przez szybkość procesu chemicznego, lecz przez szybkość dyfuzji tlenu. Utlenianie pirytu przebiega bardzo szybko w zetknięciu z powietrzem na zewnętrznej powierzchni ziarna, lecz w miarę wyprażania tej powierzchni tlen dyfunduje coraz wolniej do wnętrza ziarna przez warstwę siarczanowo-tlenkową utworzoną na powierzchni ziarna. Zarówno zastosowanie równania kinetycznego



Rys. 4. Wpływ granulacji na szybkość utleniania pirytu

reakcji pierwszego rzędu dla obliczenia stałej szybkości reakcji, jak i możliwość użycia równania Arrheniusa dla wyjaśnienia wpływu temperatury na szybkość przebiegu procesu prażenia odnosi się jedynie do początkowego okresu prażenia pirytu, a więc do początkowego przebiegu krzywych szybkości



Rys. 5. Wpływ granulacji na szybkość utleniania pirytu

reakcji. Jeżeli ten okres prażenia scharakteryzujemy stopniem wyprażenia pirytu, tj. stosunkiem ilości siarki wyprażonej do początkowej ilości siarki zawartej w pirycie, to zastosowanie powyższych równań może mieć miejsce jedynie do następujących stopni wyprażenia pirytu dla poszczególnych temperatur:

temperatura 500°C.	—	stopień wyprażenia	0,61
" 570°C.	"	"	0,64
" 640°C.	"	"	0,749
" 715°C.	"	"	0,772
" 790°C.	"	"	0,749

Przy dalszym prażeniu piritu szybkość procesu gwałtownie maleje na skutek wzrostu oporu przeciwdziałającego dyfuzji tlenu do wnętrza ziarna. To zwiększenie oporu spowodowane jest coraz grubsza warstwą tlenkową pokrywającą niewyprażone wewnętrzne ziarna, przy czym wielkość tego oporu uzależniona będzie od struktury warstwy zewnętrznej (od wielkości kanalików itp.), która z kolei będzie różną dla różnych temperatur prażenia.

Dla zbadania wpływu wielkości ziarna na szybkość utleniania piritu użyto piritu o granulacji 1 — 1,5 mm, 2 — 3 mm i 4 — 5 mm. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 570°C przy stałej grubości warstwy prażonego piritu, wynoszącej 20 mm oraz w temperaturze 790°C przy grubości warstwy 40 mm. Uzyskane wyniki przedstawiono na wykresach (rys. 4 i 5).

Jak wynika z wykresów (rys. 4, 5) szybkość utleniania piritu wzrasta w miarę zmniejszania się wielkości jego ziarn. Na podstawie wykonanych pomiarów obliczono (analogicznie jak przy analizie wpływu temperatur) stałe szybkości reakcji dla różnych granulacji piritu. Wartości te zestawiono w tablicy 2, 3.

Tablica 2

Temp.: 570 °C. Grubość warstwy 20 mm

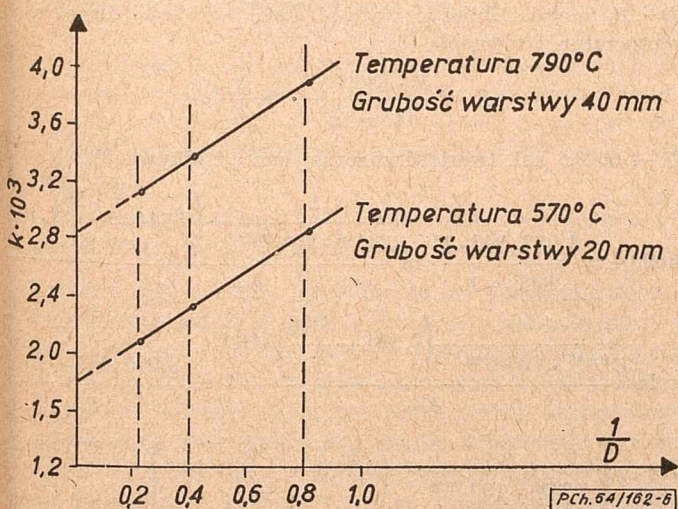
Granulacja mm	$\bar{D}$ Średnica ziarn mm	$1/\bar{D}$ mm	Stała szybkości reakcji $k \cdot 10^3 \text{ sek}^{-1}$
1 — 1,5	1,25	0,80	2,89
2 — 3	2,5	0,40	2,35
4 — 5	4,5	0,22	2,10

Tablica 3

Temperatura: 790 °C. Grubość warstwy prażonego piritu 40 mm

Granulacja mm	$\bar{D}$ Średnica ziarn mm	$1/\bar{D}$ mm	Stała szybkości reakcji $k \cdot 10^3 \text{ sek}^{-1}$
1 — 1,5	1,25	0,80	3,96
2 — 3	2,5	0,40	3,41
4 — 5	4,5	0,22	3,17

Dane tablicy 2 i 3 przedstawiono na wykresie (rys. 6) w układzie współrzędnych prostokątnych k i $1/\bar{D}$.



Rys. 6. Zależność stałej szybkości reakcji od wielkości ziarna prażonego piritu

Otrzymane na wykresie linie proste równoległe świadczą, że mamy do czynienia z funkcją liniową typu:

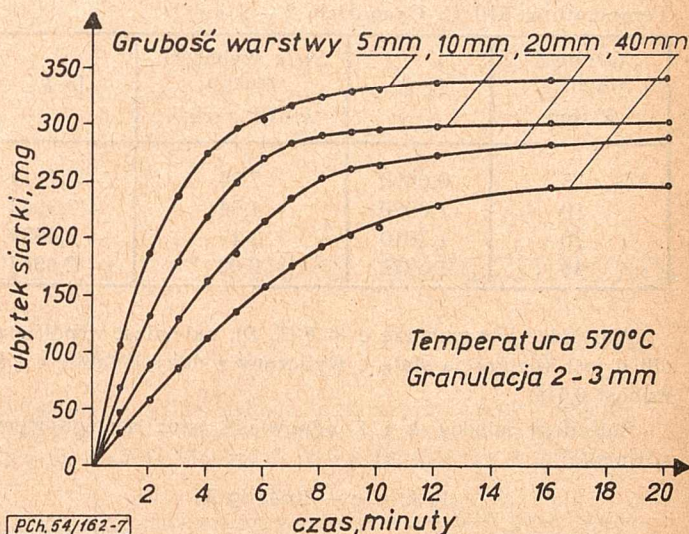
$$f(x) = ax + b$$

przy czym współczynnik a jest wielkością stałą i wyliczony z danych tablic 2 i 3, wynosi $1,36 \cdot 10^{-3}$.

Ogólne więc równanie obejmujące zależność między stałą szybkości a a wielkością ziarna prażonego piritu można przedstawić w następującej postaci:

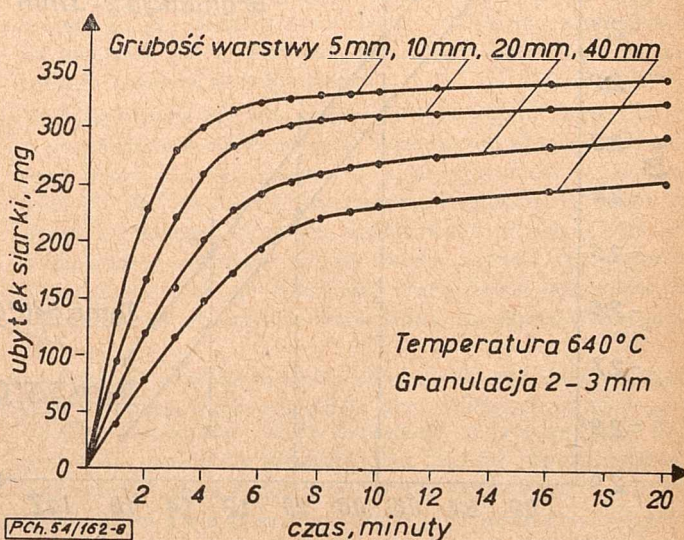
$$k = \frac{1,36}{D} \cdot 10^{-3} + b$$

Dla ustalenia zależności między szybkością procesu utleniania piritu a grubością warstwy, wykonano pomiary w temperaturze 570°C i 640°C dla stałej granulacji 2 — 3 mm przy grubości warstwy prażonego piritu: 5, 10, 20 i 40 mm. Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 7 i 8.



Rys. 7. Wpływ grubości warstwy na szybkość utleniania piritu

Stosując równanie charakteryzujące reakcję I stopnia (analogicznie jak przy badaniu wpływu temperatury i granulacji) obliczono z wyników pomiarów stałe szybkości k w zależności od grubości warstwy prażonego piritu. Wartości stałych szybkości zestawiono w tablicy 4 (dla temperatury 570°C) i w tablicy 5 (dla temperatury 640°C).



Rys. 8. Wpływ grubości warstwy na szybkość utleniania piritu

Dane z tablic 4 i 5 przedstawiono na wykresie (rys. 9) w układzie współrzędnych $\lg k$ i $\lg Z$.

Jak widać z wykresu zależność między stałą szybkością reakcji (k) a grubością warstwy prażonego piritu (Z) można przedstawić ogólnym równaniem:

$$\lg k = c - d \lg Z$$

Tablica 4

Temperatura: 570 °C. Granulacja 2 — 3 mm

Grubość warstwy Z mm	lg Z	Stała szybkości reakcji $k \cdot 10^3 \text{ sek}^{-1}$	lg k
5	0,6990	5,7	- 2,2441
10	1,0000	3,64	- 2,4389
20	1,3010	2,35	- 2,6289
40	1,6021	1,49	- 2,8278

Tablica 5

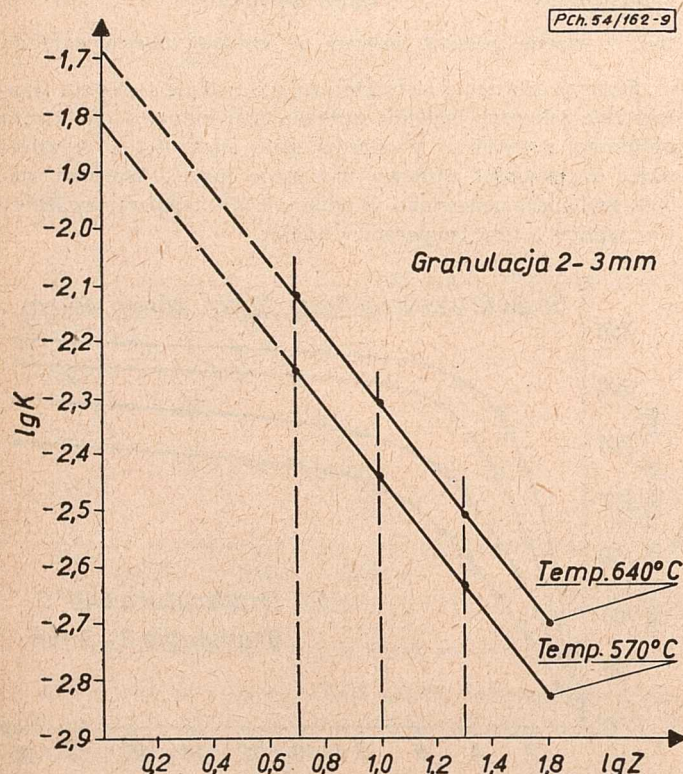
Temperatura: 640 °C. Granulacja 2 — 3 mm

Grubość warstwy Z mm	lg Z	Stała szybkości reakcji $k \cdot 10^3 \text{ sek}^{-1}$	lg k
5	0,6990	7,74	- 2,1113
10	1,0000	4,94	- 2,3063
20	1,3010	3,17	- 2,4989
40	1,6021	2,02	- 2,6946

Wartość c jest zmienną $c = F(T, D)$, natomiast współczynnik d jest wielkością stałą i, wyliczony z danych tablic 4 i 5, wynosi 0,645.

Zależność między k i Z odpowiada więc następującemu równaniu:

$$\lg k = c - 0,645 \lg Z$$



Rys. 9. Zależność stałej szybkości reakcji od grubości warstwy prażonego piritu

Zestawienie wyników i wyprowadzenie wzoru ogólnego

Dotychczasowe matematyczne ujęcie danych eksperymentalnych doprowadziło do ustalenia następujących zależności:

$$k = \frac{2,303}{\tau} \cdot \lg \frac{a}{a-x} \quad (1)$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{R \cdot T^2} \quad (2)$$

Równanie (2), całkowane w granicach temperatur T_1 i T_2 i w granicach stałych szybkości reakcji od k_1 do k_2 , przybiera formę:

$$E = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (3)$$

$$k = b + \frac{1,36}{D} \cdot 10^{-3} \quad (4)$$

przy czym $b = F(T, Z)$

$$\lg k = c - 0,645 \lg Z \quad (5)$$

gdzie $c = F(T, D)$

Z danych tablicy 4 możemy znaleźć wartość c dla temperatury 570°C i $D = 2,5$ mm.

$$\lg(3,64 \cdot 10^{-3}) = c - 0,645 \lg 10$$

$$c = -1,7939$$

Równanie (5) dla temperatury 570 °C i wielkości ziarna piritu $D = 2,5$ mm przybierze postać:

$$\lg k = -1,7939 - 0,645 \lg Z$$

skąd

$$k = \frac{1}{Z^{0,645} \cdot 10^{1,7939}}$$

Wstawiając tę wartość do równania (4) oraz podstawiając $D = 2,5$ mm, otrzymamy:

$$\frac{1}{Z^{0,645} \cdot 10^{1,7939}} = b + \frac{1,36}{2,5} \cdot 10^{-3}$$

skąd:

$$b = \frac{1}{Z^{0,645} \cdot 10^{1,7939}} - 0,544 \cdot 10^{-3}$$

Podstawiając tę wartość do równania (4), otrzymamy ostateczny wzór na wartość stałej szybkości procesu w temperaturze 570 °C. w zależności od wielkości ziarna i grubości warstwy prażonego piritu:

$$k_{570} = \frac{1}{Z^{0,645} \cdot 10^{1,7939}} - 0,544 \cdot 10^{-3} + \frac{1,36}{D} \cdot 10^{-3}$$

$$k_{570} = \frac{1}{Z^{0,645} \cdot 10^{1,7939}} - \left(0,544 - \frac{1,36}{D}\right) \cdot 10^{-3} \quad (6)$$

Mając wyrażenie k_{570} w zależności od różnych wartości D i Z , można obliczyć wartość stałej szybkości dla różnych temperatur z równania (3):

$$E = \frac{R \cdot 843 \cdot T}{843 - T} \cdot \ln \frac{k_{570}}{k_T}$$

E — 6693,5 kal. (wartość pozornej energii aktywacji).

$$6693,4 = \frac{1,987 \cdot 843 \cdot T}{843 - T} \cdot \ln \frac{\frac{1}{Z^{0,645} \cdot 10^{1,7939}} - \left(0,544 - \frac{1,36}{D}\right) \cdot 10^{-3}}{\frac{1}{Z^{0,645} \cdot 10^{1,7939}} - \left(0,544 - \frac{1,36}{D}\right) \cdot 10^{-3}}$$

$$\ln \frac{1}{K_T} = \frac{3,996(843 - T)}{T}$$

$$K_T = \left[\frac{1}{Z^{0,645} \cdot 10^{1,7939}} - \left(0,544 - \frac{1,36}{D}\right) \cdot 10^{-3} \right] \cdot e^{\frac{-3,996(843 - T)}{T}} \quad (7)$$

Wstawiając wartość k_T do równania, charakterystycznego dla reakcji pierwszego rzędu (1), otrzymamy:

$$\left[\frac{1}{Z^{0,645} \cdot 10^{1,7939}} - \left(0,544 - \frac{1,36}{D}\right) \cdot 10^{-3} \right] \cdot e^{\frac{-3,996(843 - T)}{T}} =$$

$$= \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{a}{a-x}$$

skąd:

$$\tau = \frac{2,303 \lg \frac{a}{a-x}}{\left[\frac{1}{Z^{0,645} \cdot 10^{1,7939}} - \left(0,544 - \frac{1,36}{D} \right) \cdot 10^{-3} \right] \cdot e^{\frac{-3,996(843-T)}{T}}}$$

Dzieląc w wyrażeniu pod logarytmem licznik i mianownik przez a , otrzymamy ostateczny wzór na czas potrzebny do wyprażenia pirytu :

$$\tau = \frac{2,303 \lg \frac{1}{1-\eta} \cdot e^{\frac{3,996(843-T)}{T}}}{\frac{1}{Z^{0,564} \cdot 10^{1,7939}} - \left(0,544 - \frac{1,36}{D} \right) \cdot 10^{-3}} \quad (8)$$

gdzie:

 τ — czas prażenia w sek. T — temperatura w °K. Z — grubość warstwy prażonego pirytu w mm. D — wielkość ziarn pirytu w mm. η — stopień wyprażenia pirytu, wyrażony w postaci ułamka.

Otrzymano 8.VI.54

Literatura

1. Wendeborn, Saugzugsintern und Röstern, Berlin 1934
2. Mielnik, Lesochin, Kopylew, Trabér, *Ž. chim. Prom.*, (1938), nr 2, 16
3. Malin, *Ž. chim. Prom.*, (1939), nr 4/5, 14
4. Malin, *Tiechnologia siernoj kisłoty*, Moskwa 1950
5. Schwab, Philinis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2588 (1947)
6. Malin, Smysłow, Blum, *Ž. chim. Prom.*, (1938), nr 2, 12
7. Ryss, Żurawlewa, Szustow, *Ž. chim. Prom.*, (1935), nr 6, 580
8. Jouin, *Chim. & Ind.*, **58**, 24 (1947)
9. Zagórski, *Przem. Chem.*, **8(32)**, 326 (1952)

Fluidyzacyjne spalanie markazytu na skalę półtechniczną

J. Kapczyński

549.324.61:66.08

Instytut Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych

Opisano badania nad spalaniem markazytów w fazie fluidalnej w piecu półtechnicznym przy pracy ciągłej. Stosowano surowce o zawartości siarki wahającej się od 33 do 46%. Stężenie dwutlenku siarki w gazie było dowolnie zmieniane w szerokich granicach. Osiągnięto bardzo znaczne obciążenie pieca fluidalnego w porównaniu z innymi typami pieców.

Описаны исследовательские работы по обжигу марказита в кипящем слое в полутехнической печи при непрерывной работе. Применены сырьевые материалы, содержащие серу от 33 до 46%. Перемены концентрации двуокиси серы производились в больших пределах. Достигнута значительная нагрузка печи для обжига в кипящем слое.

Investigation of burning marcasite in fluidized bed in a continuous pilot plant reactor has been described. Raw materials with sulphur content from 33 to 46% have been used. The SO_2 concentration in the gas has been changed within a wide range. Very important increase of the charge of the fluidized bed reactor in comparison with other types of reactors has been obtained.

Zastosowanie techniki fluidyzacyjnej do spalania surowców siarczkowych było przedmiotem obszernych prac ćwierćtechnicznych przeprowadzonych w Instytucie Chemii Ogólnej. Pozytywne wyniki tych prac pozwoliły na podjęcie prób półtechnicznych.

Zasadniczym celem pracy było zbadanie procesu spalania pirytu metodą fluidyzacji w skali półtechnicznej ze szczególnym uwzględnieniem potrzeb przemysłu kwasu siarkowego oraz ustalenie optymalnych wydajności aparatury w oparciu o surowiec o stosunkowo dużej rozpiętości zawartości siarki i wilgoci, a także różnej granulacji.

Opis pracy

Badania przeprowadzono na aparaturze opisanej w jednym z poprzednich numerów *Przemysłu Chemicznego*.

Intensywne spalanie pozwoliło na zrezygnowanie ze stosowanego w poprzedniej serii pomiarów ogrzewania pieca gazem generatorowym. Dla uniknięcia nadmiernych strat ciepłych zaopatrzonego pieca w płaszcz izolacyjny z wełny żużlowej o grub. ok. 200 mm. Zapoczątkowanie reakcji następowało po bezpośrednim doprowadzeniu pieca do odpowiedniej temperatury (700 — 800°C) przez spalanie drewna. Sposób ten okazał się praktyczny i korzystniejszy od przeponowego zagrzewania gazem, gdyż już w przeciągu ok. 1 godz. osiągnano wymaganą temperaturę.

Próby przeprowadzono przy ciągłym wielodobowym ruchu pieca. Zasilanie surowcem zmieniano od 20 do ponad 90 kg/godz. Do spalania użyto kilka gatunków markazytu do zawartości

siarki od 33 do 46%; *) zawartość wody wahała się w granicach 3 — 5%. Wilgotny surowiec ulegał bardzo łatwo zbrylanemu i stwarzał początkowo trudności w utrzymaniu równomiernego zasilania pieca. Podajnik ślimakowy okazał się dla tego rodzaju surowca nieodpowiedni.

Temperatura procesu zależała w pierwszym rzędzie od obciążenia pieca i mimo dużej w stosunku do objętości powierzchni pieca, a więc znacznych strat ciepłych, przekraczała niekiedy 900° powodując tworzenie się spieków. W celu utrzymania wysokiego obciążenia zastosowano w jednej serii prób bezpośrednie chłodzenie złoża wodą. Sposób ten wypróbowany podczas ok. 20 -godzinnej pracy dawał dobre rezultaty i pozwalał na utrzymanie temperatury na odpowiednim poziomie.

Kontrola procesu spalania polegała na pomiarach w odstępach 10-minutowych, względnie przy dłuższych próbach — co 1/2 godz.: temperatury złoża fluidalnego termoparą Ni — NiCr, przepływu powietrza zimnego przy pomocy zwężki pomiarowej, oporów złoża fluidalnego (w mm H_2O), stężenia dwutlenku siarki w gazie prażalnym. Poza tym oznaczano: zawartość tlenu i pyłu w gazie, ilość wypałów odprowadzanych bezpośrednio z pieca oraz ilość pyłu zatrzymanego w cyklonie. W wypałkach i pyłe oznaczano zawartość siarki całkowitej stosując metodę polegającą na rozkładzie substancji mieszaniną Leforta. Przeprowadzano również analizę sitową pyłu i wypałów.

*) Przeciętna zawartość Zn całkowitego wynosiła 4,3 %
 ZnO „ „ 0,81%
 As „ „ 1,21%

Tabela 1

Nr dośw.	% S w surowcu	wysok. złoża m	ilość powietrza		temperatura °C	% SO ₂ w gazie	zawar. siarki w %		stopień wypalenia %
			m ³ /godz.	cm/sek			w wypałkach	w wypał. i pyłe	
1	33,86	2,0	52,5	20,7	670	7,8	—	1,05	95,8
2	42,10	„	46,5	18,3	638	11,7	3,95	3,85	92,9
3	„	„	45,0	17,7	810	13,5	0,73	0,74	98,6
4	„	„	73,5	29,0	795	8,4	0,79	0,83	98,6
5	„	1,25	44,5	17,5	637	12,3	4,43	5,02	92,3
6	„	„	59,5	23,5	678	9,9	1,19	1,05	98,1

Wyniki

A) Wyniki prób przy obciążeniu pieca wynoszącym 6860 kg surowca/m² na dobę przedstawiono w tabeli 1

Użyty w tej serii prób surowiec wykazywał następujące rozmiary ziaren w %:

powyżej	2,0 mm — 4,5
	2,0—1,5 „ — 1,0
	1,5—1,0 „ — 1,5
	1,0—0,5 „ — 17,0
	0,5—0,1 „ — 56,5
poniżej	0,1 „ — 18,0

Uzyskany stopień wypalenia jest wysoki i przy odpowiednim doborze parametrów przekracza 98%. Godny uwagi jest fakt, że zawartość siarki w pyłe zebrany w cyklonie jest zbliżona do zawartości w wypałkach. Jak wykazała analiza produktu uzyskanego w doświadczeniu Nr 1 zawartość siarki siarczkowej jest dużo niższa od siarki całkowitej i wynosi w tym doświadczeniu 0,03%.

Dobre wypalenie surowca można uzyskać również przy wysokości złoża fluidalnego wynoszącej 1,25 m.

B) Wyniki prób przy obciążeniu pieca wynoszącym 15300 kg/m² na dobę przedstawiono w tabeli 2.

Również i w tej serii uzyskano dobre wypalenie surowca dochodzące do 99%. Znaczne zwiększenie przepływu powietrza spowodowało skrócenie czasu przybywania drobnych cząstek surowca w piecu i w konsekwencji podwyższenie zawartości siarki w produkcie zatrzymanym w cyklonie. Zawartość pyłu w gazie za cyklonem dochodziła do ok. 45 g/m³. Stężenie SO₂ utrzymywane było w granicach odpowiednich do przerobu gazu w systemach fabryk kwasu siarkowego.

C) W doświadczeniu Nr 15 obciążenie pieca wynosiło 31200 kg/m² na dobę. Wyniki tej próby przedstawione są w tabeli 3.

Analiza sitowa surowca wykazała ziarno w %

ziarno powyżej	2,0 mm — 10,0
	2,0—1,5 „ — 22,0
	1,5—1,0 „ — 38,0
	1,0—0,5 „ — 15,0
	0,5—0,4 „ — 2,0
	0,4—0,3 „ — 2,5
	0,3—0,2 „ — 4,0
	0,2—0,1 „ — 3,0
poniżej	0,1 „ — 3,0

Tabela 2

Nr dośw.	% S w surowcu	wysok. złoża m	ilość powietrza		temperatura °C	% SO ₂ w gazie	% O ₂ w gazie	zawar. siarki %		Stopień wypalenia %
			m ³ /godz.	cm/sek				wypałki	pył	
7	46,35	1,25	275,0	108,6	717	4,8	13,5	1,46	4,50	97,9
8	„	„	210,0	82,8	827	6,6	11,6	1,45	3,20	97,9
9	„	„	201,0	79,5	794	6,9	11,1	0,95	4,70	98,8
10	„	„	200,0	78,9	830	7,0	10,9	1,80	3,60	97,5
11	„	„	169,0	66,5	849	8,6	8,5	1,10	2,65	98,8
12	42,10	„	147,0	58,0	800	8,6	—	1,10	1,45	98,1
13	46,35	„	155,0	61,0	873	9,5	7,2	2,00	2,35	97,0
14	„	„	156,0	61,5	822	9,6	7,4	0,77	4,78	99,0

Tabela 3

Nr dośw.	% S w surowcu	Wysokość złoża m	Ilość powietrza		temperatura °C	% SO ₂ w gazie	% O ₂ w gazie	Zawartość siarki %		Stopień wypalenia %
			m ³ /godz.	cm/sek.				wypałki	pył	
15	41,30	1,25	355,0	140,0	694	6,9	11,5	2,68	3,00	95,1

Wyniki analizy sitowej surowca użytego w tej serii prób w %:

ziarno powyżej	2 mm — 1,3
	2,0—1,5 „ — 4,0
	1,5—1,0 „ — 10,0
	1,0—0,5 „ — 20,0
	0,5—0,4 „ — 13,2
	0,4—0,3 „ — 21,0
	0,3—0,2 „ — 12,0
	0,2—0,1 „ — 10,0
poniżej	0,1 „ — 8,0

Również przy tak wysokim obciążeniu uzyskano zadowalające wypalenie surowca.

Stwierdzono, że w trakcie spalania następuje zmniejszenie wymiarów ziarna wypałków. Pył zbierany w cyklonie wykazuje ponad 90% ziarn o średnicy poniżej 0,2 mm. Zestawienie wyników analizy sitowej surowca wyjściowego, wypałków odprowadzanych bezpośrednio z pieca oraz pyłu podane jest w tabeli 4.

Streszczenie wyników i wnioski

Stopień wypalenia jest przy odpowiednim doborze parametrów wysoki. Zawartość siarki całkowitej w wypałkach waha

Tabela 4

Wymiary ziaren	Surowiec % frakcji	Wypalki — % frakcji				Pył — % frakcji			
		dośw. 8	dośw. 10	dośw. 13	dośw. 14	dośw. 8	dośw. 10	dośw. 13	dośw. 14
pow. 2,0	1,3	0,4	1,2	0,7	0,0	—	—	—	—
2,0—1,5	4,0	0,8	1,7	2,2	0,4	—	—	—	—
1,5—1,0	10,0	2,2	3,0	4,0	1,1	—	—	—	—
1,0—0,5	20,0	9,0	11,5	13,0	2,2	1,5	1,0	1,5	1,0
0,5—0,4	13,0	6,3	6,0	5,5	1,6	0,5	0,5	0,5	0,5
0,4—0,3	21,0	15,5	13,0	13,0	5,4	1,0	1,5	1,0	1,5
0,3—0,2	12,0	45,1	26,0	29,0	55,5	4,0	5,0	3,5	6,0
0,2—0,1	10,0	10,8	16,5	14,5	15,0	20,0	20,5	28,5	29,5
pon. 0,1	8,0	9,6	20,0	17,0	17,5	72,5	71,0	63,5	60,5

się w granicach 1 — 1,5% (niekiedy poniżej 1,0%), przy stosowanym maksymalnym obciążeniu pieca sięga ok. 2,5%. Zawartość siarki siarczkowej jest znacznie niższa. Intensywniejsze prowadzenie procesu oraz duża rozpiętość wymiarów ziarna w surowcu powodują podwyższenie się zawartości siarki w pyłe do ok. 4%.

Stosunek ilościowy pyłu do wypalków przy tym samym uziarnieniu surowca rośnie w miarę zwiększania obciążenia pieca. Stężenie dwutlenku siarki w gazie może być dowolnie zmieniane w szerokich granicach i zależy od stosunku między ilością podawanego do pieca surowca a ilością doprowadzanego powietrza. Stąd też bardzo ważne jest zapewnienie stałości tego stosunku przez równomierne dozowanie surowca i powietrza.

Najważniejszą zaletą spalania piryty metodą fluidyzacji jest bardzo wysoka intensywność tego procesu. Zaletę tę ilustruje najlepiej porównanie uzyskanych wskaźników obciążenia pieca z odpowiednimi wskaźnikami dotychczas stosowanych metod prażenia. Obciążenie mechanicznych pieców półkowych wynosi około 150 kg piryty na 1 m² powierzchni prażalnej pieca w ciągu doby. Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że spalanie piryty metodą fluidyzacji można prowadzić przy obciążeniu wynoszącym 31200 kg/m² na dobę.

W stosunku do pieców pyłowych, zwanych również zawieszinowymi, o intensywności 600 — 1250 kg/m³ na dobę uzyskane wskaźniki obciążenia są 8 — 17 krotnie wyższe.

W związku z wysoką intensywnością procesu temperatura mimo niewielkich rozmiarów pieca jest wysoka i zachodzi konieczność chłodzenia.

Otrzymano 21.V.54

Literatura

1. Pulp. Pap. Mag. Can. **52**, 220 (1951)
2. J. N. Franklin, Pulp. Pap. Mag. Can., **52**, 140 (1951)
3. N. A. Jull, W. T. Marston, Pulp. Pap. Mag. Can., **52**, 83 (1951)
4. A. Debaisieux, Ind. Chim., **38**, 283 (1951)
5. L. Falugiani, Ind. Chim., **38**, 284 (1951)
6. Pat. ang. 660 778 (1951)
7. J. Ciborowski, B. Młodziński, Przem. Chem., **(31)**8, 49 (1952)
8. Sakae Yagi, Daizo Kunii, Chem. Eng. (Japan), **16**, 283 (1952)
9. Kazumi Takagi, Chem. Eng. (Japan), **16**, 136, 214 (1952)
10. A. Johannsen, Chem. Ing. Technik, **24**, 104 (1952)
11. Pat. ang. 665 007 (1952)
12. J. Łapiński, Przegl. Papiern., **8**, 206 (1952)
13. M. Svaton, Papir a Celul., **7**, 67 (1952)
14. H. Fiedler, Wbl. Papierfabr., **80**, 175 (1952)
15. E. Borchers, Zellstoff Papier **1**, 5 (1952)
16. J. Ciborowski, B. Młodziński, Przem. Chem. **(32)**9, 443 (1953)
17. R. B. Thomson, Chem. Eng. Progr., **49**, 253 (1953)
18. J. Ciborowski, B. Młodziński, A. Pfeffer, Przem. Chem. **(33)**10, 28 (1954)

Stężenie SO₂ w gazach pieca obrotowego przy rozkładzie anhydrytu

St. Żurkowski

Politechnika Wrocławska

661.243:622.336.12:66.041.491

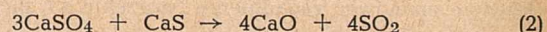
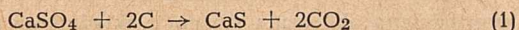
Ogólnie scharakteryzowano produkcję kwasu siarkowego z anhydrytu. Omówiono warunki optymalne uzyskania jak najwyższego stężenia SO₂ w gazie piecowym. Zanalizowano wpływ nadmiaru powietrza, nadmiaru koksiku oraz doładowania pieca. Podano możliwość ewentualnego wzbogacania powietrza w tlen jako jeden ze sposobów podwyższenia stężenia SO₂ w gazie.

Изложены общие данные по продукции серной кислоты из ангидрита. Рассмотрены оптимальные условия получения наибольшей концентрации SO₂ в газах печи. Исследовано влияние излишка воздуха, излишка кокса, нагрузки печи на ход процесса. Рассмотрены возможности обогащения воздуха кислородом, в качестве одного из способов повышения концентрации SO₂ в газе.

The manufacture of sulphuric acid from anhydrite has been characterized in general. Optimum conditions of obtaining the highest concentration of SO₂ in furnace gases have been discussed. The influence of: air excess, the excess of coke breeze and the charge of the furnace has been analysed. As one of means of improving SO₂ concentration in gas, the possibility of enriching air with oxygen has been given.

1. Założenia ogólne

Kwas siarkowy z siarczanu wapnia otrzymujemy w piecach obrotowych przez rozkład anhydrytu lub prażonego gipsu. Rozkład odbywa się według zasadniczego schematu:



Całkowity bilans reakcji przedstawia się następująco:



Otrzymany SO₂ przerabiamy na kwas siarkowy. Produkty wypału przy odpowiednim zestawieniu namiaru, a mianowicie

dotadku piasku i gliny, otrzymujemy z pieca w postaci klinkru dającego po zmieleniu cement²⁾.

Aby reakcja (1) mogła w piecu przebiegać, potrzebna jest odpowiednia ilość koksiku w namiarze. Dla uzyskania klasycznego klinkru portlandzkiego w procesie technologicznym w Wolfen stosowano namiar pięcioskładnikowy: anhydryt, piasek, glina, koksik i wypaiki piritowe. Przy odpowiednim dozowaniu składników uzyskiwano klasyczny klinkier portlandzki. Normalna temperatura procesu wynosiła około 1450°C⁴⁾. Proces krajowy posługuje się mieszkanką trójskładnikową: anhydryt, koksik, piasek (13 — 18% SiO₂)⁵⁾. Nie daje on możliwości uzyskania klinkru typu portlandzkiego. Klinkier uzyskiwany w metodzie u nas stosowanej jest marki 150, a przy zainwestowaniu wag dla dokładnego dozowania składników namiaru — osiągnie markę 200.

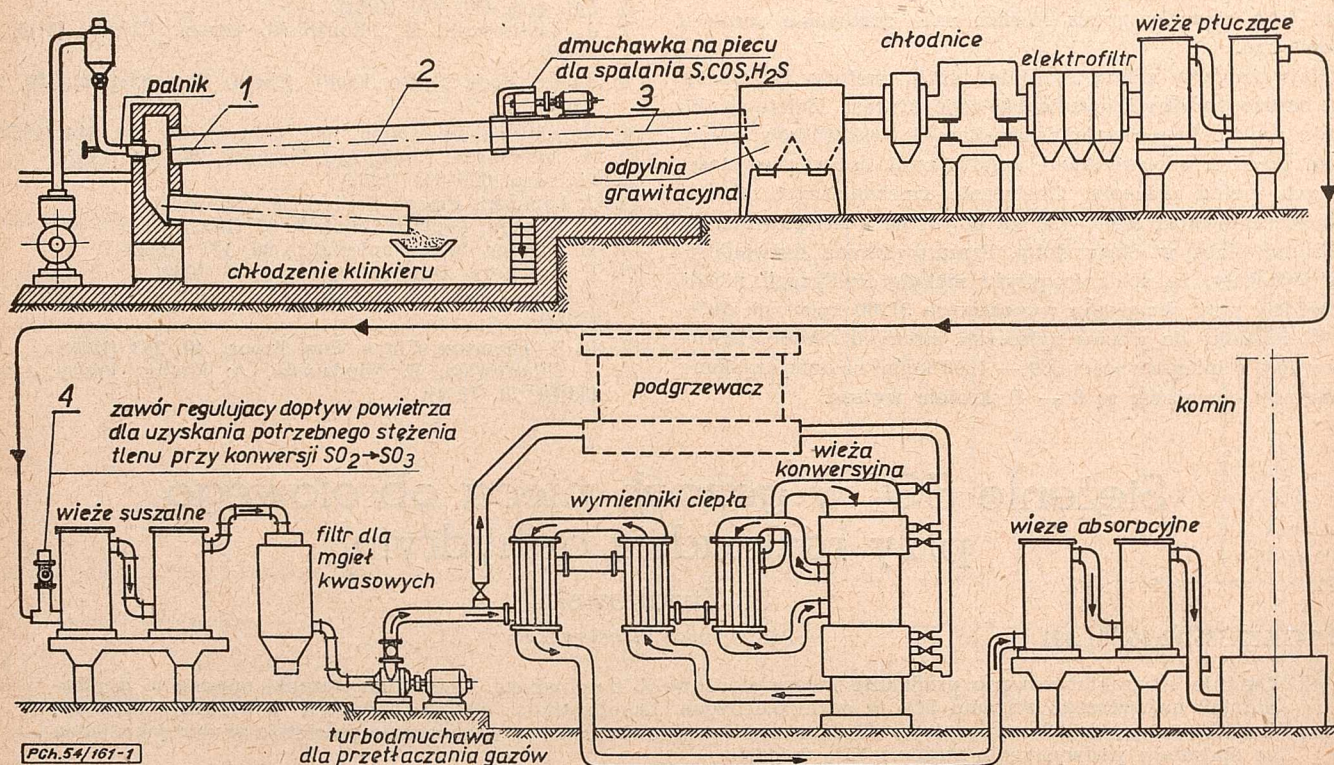
Zalety procesu krajowego leżą w dużo niższej temperaturze jego przebiegu (1250 — 1300°C). Obniżenie temperatury zapewnia znacznie dłuższą trwałość wybudowania pieca i zmniejsza zużycie pyłu węglowego do opalania. Dla przeprowadzenia procesu przebiegającego o 150°C niżej od procesu Wolfen zużywamy 22% pyłu węglowego w porównaniu z 35 — 40% potrzebnymi dla produkcji klinkru portlandzkiego z siarczanu wapnia. Mniejsza ilość zużytego węgla daje mniejszą ilość gazów spalinowych, wskutek czego w procesie krajowym uzyskuje się łatwo stężenie 6% SO₂ w gazach przed kontaktem w porównaniu z 4,5% uzyskiwanymi w Wolfen. Namiar trójskładnikowy opracowany przez personel Zakładów

cji. Opracowanie krajowego procesu w obecnej formie jest niewątpliwie dużym osiągnięciem.

II Skład gazów piecowych

Piece obrotowe opala się pyłem węglowym. Powstałe spaliny łączą się z gazami z rozkładu namiaru. Łatwo zorientować się na podstawie rys. 1, że gazy na drodze od palnika piecowego do wieży absorpcyjnej wielokrotnie zmieniają swój skład.

Gazy powstałe ze spalania pyłu węglowego po dojściu do strefy reakcji mieszają się z gazami powstałymi z rozkładu namiaru, a w dalszej strefie pieca spotykają się z powietrzem tłoczonym przez dmuchawkę piecową. W tej strefie pieca następuje spalanie się siarki, COS i H₂S, których pewne ilości znajdują się w gazach z rozkładu namiaru, o ile atmosfera w reakcyjnej części pieca nie była utleniająca. Również w dalszej części aparatury systemu kwasowego mamy możliwość regulacji składu gazów przy pomocy zaworu (4) przed wieżami suszalnymi. Przez zawór ten dodajemy powietrze wówczas, gdy stężenie tlenu w gazach nie wystarcza dla pełnego przebiegu konwersji $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$. W piecu obrotowym i aparaturze systemu kwasowego od pieca do turbodmuchawy panuje podciśnienie. Nieszczelności w aparaturze powodują dodatkowe zasysanie powietrza i zmianę składu gazu piecowego. Szczególnie niekorzystny wpływ na technologię procesu ma zasysanie powietrza przez nieszczelności pomiędzy głowicą pieca a bębmem. O ile zassane ilości powietrza



1. Gazy ze spalania pyłu węglowego z powietrzem zassanym przez chłodnicę klinkieru i nieszczelności głowicy pieca (atmosfera pieca winna być obojętna)
2. Gazy ze spalania pyłu i rozkładu namiaru
3. Gazy pieca obrotowego po spalaniu S, COS, H₂S
4. Gazy pieca obrotowego z dodatkową ilością tlenu dla konwersji

Rys. 1. Schemat fabryki kwasu siarkowego

Wizów z pomocą Instytutu Kwasu Siarkowego pozwolił całkowicie opanować zagadnienie tworzenia się pierścieni w piecu obrotowym. Na podstawie wielomiesięcznych obserwacji można stwierdzić, że przy namiarze stosowanym w Wizowie nie tworzą się pierścienie w piecu w przeciwnieństwie do procesu w Wolfen i w niektórych cementowniach, gdzie zjawiska te często zachodzą i powodują duże trudności w produk-

będą zbyt duże, może zmienić się charakter spalin z obojętnego na utleniający i spowodować częściowe wypalenie koksiku w namiarze. W tym przypadku reakcja (2) przebiega przy niedostatecznej ilości CaS.

Z tym samym zjawiskiem spotkamy się, gdy w namiarze będziemy mieli niedostateczną ilość koksiku wskutek nieodpowiedniego obliczenia stosunku składników namiaru. W obu

przypadkach pewne ilości CaSO_4 nie wezmą udziału w reakcji (2). Przy nadmiarze koksiku pewna ilość CaS przejdzie do klinkru obniżając jego wartość, lub czyniąc go w ogóle niezdatnym do użytku.

Zarówno nadmiar jak i brak dostatecznej ilości koksiku w niamarze wpływa na obniżenie stężenia SO_2 w gazach piecowych. Gazy ze spalania pyłu węglowego stykają się bezpośrednio z niamiarem i mieszają z gazami powstałymi z jego rozkładu.

Mieszanie odbywa się w strefie reakcyjnej pieca.

Jeżeli założymy, że gazy ze spalania pyłu są obojętne w strefie reakcji i cała ilość koksiku zostaje zużyta wyłącznie na zasadniczą reakcję (1), wówczas przy stałej ilości niamaru otrzymamy maksymalne stężenie SO_2 w gazach. Stężenie to będzie tym większe, im większe ilości niamaru w stosunku do 1 tony spalonego pyłu węglowego potrafimy rozłożyć w piecu.

Jeżeli do spalania pyłu użyjemy nadmiaru powietrza, wówczas wolna ilość tlenu w spalinach wypali z niamaru odpowiednią ilość koksiku. W tym przypadku pewna ilość CaSO_4 z powodu braku CaS nie weźmie udziału w reakcji (2). Jeżeli do niamaru dodamy pewien nadmiar koksiku, przewidyując jego wypalenie częściowe przed rozpoczęciem reakcji z CaSO_4 , wówczas wytworzy się pewna dodatkowa ilość CO_2 ponad tę ilość, która wynika ze stechiometrycznego obliczenia przebiegu zasadniczej reakcji (3). W obu rozważanych przypadkach stężenie SO_2 w gazach obniży się, już to wskutek przejścia pewnej ilości siarki do klinkru, bądź też powiększenia ilości CO_2 w gazach piecowych.

Reasumując dotychczasowe rozważania stwierdzamy, że optymalne stężenia SO_2 w gazach piecowych możemy uzyskać:

- Gdy ilość koksiku w niamarze będzie zbliżała się do stechiometrycznych ilości potrzebnych do reakcji (1).
- Gdy ilość gazów ze spalania pyłu węglowego będzie możliwie najmniejsza i gdy gazy te nie będą reagować z koksikiem w niamarze. Warunek ten odpowiada minimalnemu zużyciu węgla do opalania pieca i obojętnej atmosferze spalin. Z możliwie najmniejszym zużyciem węgla wiąże się problem izolacji pieca i regeneracji ciepła (podgrzanie powietrza do spalania w chłodnicy klinkru, suszenie pyłu węglowego przed spaleniem). Dla zachowania obojętnej atmosfery spalin trzeba zwrócić uwagę na szczelność pomiędzy głowicą pieca a bębniem. Podciśnienie na wlocie do bębna powinno być nieznaczne, aby ilość powietrza dochodzącego z chłodnicy klinkru odpowiadała ściśle zapotrzebowaniu „powietrza wtórnego” do spalania pyłu poza palnikiem.
- Gdy ilość niamaru przerobionego w piecu będzie maksymalna. Warunek ten odpowiada maksymalnemu obciążeniu pieca w tonach wsadu/1 godz. Powierzchowne zestawienie bilansu cieplnego nasuwają przypuszczenie, że ilość ciepła odprowadzonego przez promieniowanie, przewodzenie i konwekcję jest duża w stosunku do ciepła zapotrzebowanego w reakcji niamaru. Jeżeli straty ciepłone pieca będziemy w przybliżeniu uważać za stałe, to zwiększenie przerobu, tak zwane „doładowanie pieca”, wpływa decydująco na wzrost stężenia SO_2 w gazach piecowych. Rozwiązanie tego problemu wymaga przy nieznacznym zwiększeniu ilości spalonego pyłu węglowego znacznego zwiększenia wsadu piecowego i przyspieszenia obrotów pieca oraz ich regulacji.

III Dmuchawka piecowa

Obojętna względnie słabo-redukcyjna atmosfera w strefie redukcyjnej pieca powoduje tworzenie się pewnych ilości H_2S i COS .

Gazy te powodowały duże trudności w technologii procesu, rozkładając się w dalszych częściach aparatury ($2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$) wydzielając siarkę elementarną, która zatykała elektrofiltr i filtry koksowe. Te ilości siarki były oczywiście stracone dla procesu fabrykacyjnego. Dopiero zainstalowanie wentylatora obracającego się razem z piecem i tłoczącego do pieca powietrze poza strefą reakcji niamaru umożliwiło spalanie tych gazów. Dodatek powietrza w chłodniejszej strefie pieca o temperaturze gazów około 800°C nie powoduje wypalania koksiku, gdyż wsad w tej strefie ma jeszcze niską temperaturę.

Zastosowanie wentylatora obracającego się razem z piecem zdecydowało o właściwym przebiegu procesu technologicznego. Ilość powietrza dodawanego dmuchawką nie może być jednak dowolna. Dolną jej granicę stanowi warunek całkowitego wypalania COS i H_2S oraz tych ilości siarki elementarnej, które się w gazie znajdują. Dodawania dmuchawką całej ilości powietrza potrzebnego dla uzyskania odpowiedniego procentu tlenu dla konwersji $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ byłoby niesłuszne. Zwiększenie objętości gazu piecowego przy stałych wymiarach aparatury spowodowałoby szybszy przepływ gazu przez elektrofiltry i system myjący powiększając opory i zużycie energii do napędu turbodmuchawy, która przeciąga gazy przez system kwasowy.

Zwiększenie szybkości przepływu wpłynęłoby również niekorzystnie na warunki odpylenia gazu w odpylni grawitacyjnej i elektrofiltrze. Dlatego dmuchawką piecowa należy dodać jedynie ilość powietrza zbliżoną do niezbędnej dla spalania H_2S i COS oraz siarki elementarnej.

Natomiast ilość tlenu w gazach przed konwersją uzupełniamy dopuszczając powietrze do systemu kwasowego przed wieżami suszalnymi. Można jeszcze wspomnieć, że gazy po przejściu przez płuczki nasycają się wilgocią, natomiast powietrze dopuszczane przed wieżami suszalnymi posiada wilgotność poniżej stanu nasycenia. Dlatego dopuszczanie powietrza poza płuczki zmniejsza obiegową ilość kwasu suszającego.

Podaliśmy krótko zmiany jakościowe gazu pieca obrotowego i wpływ niektórych parametrów technologicznych na stężenie SO_2 w gazach z rozkładu siarczanu wapnia.

Dla naświetlenia wpływu niektórych czynników procesu technologicznego na stężenie SO_2 przeprowadzimy bilans gazowy i opierając się na nim ustalimy zależność pomiędzy SO_2 , CO_2 i O_2 w gazach piecowych przed wieżami kontaktowymi. Rozważania nasze będą odnosić się do idealnego przebiegu procesu, tj. przy założeniu obojętnej atmosfery gazów ze spalania pyłu węglowego, ilości koksiku w niamarze odpowiadającej reakcji (3) i całkowitego przejścia siarki z niamiaru do gazu piecowego.

Zbadamy spadek stężenia SO_2 w gazach w zależności od zmiennych ilości koksiku w niamarze. Zbadamy również wpływ „doładowania pieca” na wzrost stężenia SO_2 .

IV Założenie do bilansu gazów w procesie rozkładu siarczanu wapnia w piecu obrotowym

Bilansowanie ilości gazów piecowych opieramy na ilości powietrza użytego w procesie i ilości gazu z rozkładu niamaru. Zakładamy ponadto, że cała ilość siarki z niamiaru przechodzi do gazów piecowych. W rzeczywistości pewna ilość siarki pozostaje w klinkrze zmniejszając % SO_2 w gazach.

1. Powietrze do procesu doprowadzamy w palnikach pyłowych (jako nośnik pyłu i powietrze wtórne do jego spale-

Tabela A

	n = 1,0			n = 1,1			n = 1,25		
	kg	m ³	% obj	kg	m ³	% obj	kg	m ³	% obj
CO ₂	2,4900	1,2700	18,10	2,4900	1,2700	16,56	2,4900	1,2700	14,55
SO ₂	0,0100	0,0035	0,05	0,0100	0,0035	0,04	0,0100	0,0035	0,04
H ₂ O	0,3695	0,4602	6,60	0,3695	0,4602	6,00	0,3695	0,4602	5,30
N ₂	6,5800	5,2718	75,25	7,2370	5,7900	75,59	8,2220	6,5800	76,04
O ₂	—	—	—	0,1995	0,1390	1,81	0,4930	0,3440	3,97
	9,4495	7,0055	100,0	10,306	7,6627	100,0	11,950	8,6595	100,0

nia), w dmuchawce piecowej dla dopalania COS, H₂S, CO i siarki elementarnej, przed suszkami dla uzyskania odpowiedniej ilości tlenu dla konwersji SO₂. Do rozkładu namiaru nie trzeba powietrza pod warunkiem, że koksik w namiarze znajduje się w ilości zbliżonej do wynikającej z równania (3). Jeżeli w namiarze znajduje się większa ilość koksiku, to według założeń bilansowych trzeba doprowadzić odpowiednią ilość tlenu do spalania. Ta ilość tlenu przejdzie w CO₂ obniżając tym samym stężenie SO₂ w gazach piecowych.

Trzeba jeszcze zaznaczyć, że dla przebiegu procesu nie jest sprawą obojętną, w którym miejscu aparatury doprowadzamy powietrze i jakim jego operujemy nadmiarem. Skład gazów piecowych oraz ich ilość będzie się zmieniać zależnie od ilości powietrza użytego do spalania pyłu węglowego w palnikach i ilości gazów otrzymanych z rozkładu namiaru.

2. Dla obliczenia ilości gazów ze spalania pyłu węglowego przyjmujemy analizę węgla w gatunku używanym do opalania pieca obrotowego i na podstawie obliczeń stechiometrycznych określamy teoretyczną ilość powietrza potrzebną do spalania. Aby można było porównać wyniki doświadczeń

A. Ilość i skład gazów ze spalania pyłu węglowego

1. Analiza węgla:	C — 0,680 kg
	N — 0,010 "
	S — 0,005 "
	O — 0,100 "
	H — 0,035 "
	pop. — 0,120 "
	wilgoć — 0,050 "
	1,000 kg

Dolna wartość opałowa węgla 6500 kcal/kg.

2. Teoretyczna ilość powietrza potrzebna do spalania 1 kg pyłu według obliczeń stechiometrycznych wynosi:

8,569 kg powietrza, co odpowiada 6,652 Nm³ powietrza.

3. Ilość i skład gazów spalinowych z 1 kg pyłu węglowego przy zmiennym nadmiarze powietrza (patrz tab. A):

Z powietrzem wchodzi w skład spalin 6,5700 kg azotu z węgla " " " 0,0100 " " razem 6,5800 kg azotu

4. Zapotrzebowanie powietrza do spalania 1 kg pyłu węglowego:

nadmiar	n = 1,0		1,1	1,25	1,3	1,5	2,0	2,5
	kg	Nm ³	Nm ³	Nm ³	Nm ³	Nm ³	Nm ³	Nm ³
tlen	1,9990	1,3956	1,53615	1,7456	1,81545	2,0947	2,7930	3,49
azot	6,570	5,2560	5,7816	6,5700	6,8328	7,8840	10,512	13,10
powietrze	8,5695	6,6525	7,31175	8,3156	8,6482	9,9787	13,305	16,60

5. Zapotrzebowanie powietrza do spalania 1500 kg pyłu węgl./godz:

nadmiar	n = 1,0 Nm ³	n — 1,1	n — 1,25	n — 1,3	n — 1,5	n — 2,0	n — 2,5
powietrze	9978,75	10967,62	12473,0	12972	14968	19957,5	24946,8

ilość azotu ze spalania 1500 kg węgla wynosi 1500 · 0,01 = 15 kg, co odpowiada 12 Nm³ azotu.

Wizowa, Wolfen i Bilingham przyjmujemy przerób siarczany wapnia 10175 — 15000 kg/godz. Przyjmujemy zużycie węgla w palnikach pyłowych 1500 kg/godz. Przy 10175 kg anhydrytu ilość koksiku wg obliczenia na podstawie analizy wynosi 474,4 kg, co stanowi 4,5% części wagowych namiaru. Ta ilość koksiku służy do rozkładu CaSO₄ i nie zużywa tlenu z powietrza.

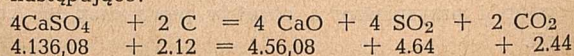
Jeżeli założymy, że anhydryt rozkłada się w piecu całkowicie, bez pozostawiania w klinkrze CaS i CaSO₄, wówczas przy teoretycznej ilości powietrza do spalania pyłu i teoretycznej ilości koksiku otrzymamy optymalne stężenie SO₂ w gazach piecowych. Gazy te nie będą zawierały oczywiście wolnego tlenu. Dopiero dodatkowe ilości powietrza wprowadzone dmuchawką dadzą wzrost stężenia tlenu od 0, do x%, przy równoczesnym spadku stężenia SO₂ i CO₂. Te dodatkowe ilości powietrza wprowadzone do procesu będziemy określać w % teoretycznej ilości powietrza użytego do spalania pyłu węglowego.

6. Ilość i skład gazu ze spalania 1500 kg pyłu węglowego/godz. w palnikach pieca obrotowego (przy zmiennym nadmiarze powietrza):

	n — 1,0	1,1	1,25	1,3	1,5	2,0
	Nm ³	Nm ³	Nm ³	Nm ³	Nm ³	Nm ³
CO ₂	1905	1905,00	1905,00	1905,00	1905,00	1905,00
SO ₂	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25
H ₂ O	690,30	690,30	690,30	690,30	690,30	690,30
N ₂	7896,00	8685,00	9867,70	10259,70	11827,70	15767,70
O ₂	12,00	12,00	12,00			
	—	208,50	521,25	625,50	1042,50	2085,00
	10508,55	11506,05	13001,50	13485,75	15470,75	20453,25

B. Ilość i skład gazu z rozkładu namiaru

1. Obliczenie przeprowadzamy według reakcji (1) i (2). Całkowity bilans wg założonej reakcji przedstawia się następująco:



Ilość „C” potrzebna do rozkładu 1 kg CaSO_4 wynosi wg założenia 0,044 kg „C”.

%	Al_2O_3	SiO_2	CaSO_4	wilgoć	popiół	„C”
anhydryt	0,13	0,50	98,29	1,08	—	—
koksik					10,00	90

Ze względu na małe ilości popiołu koksiku w obliczeniu nie uwzględniamy jego analizy.

Na 98,29 kg CaSO_4 (czyli 100 kg anhydrytu) potrzeba do założonej reakcji $0,044 \cdot 98,29 = 4,33$ kg „C”. Ze względu na zawartość popiołu ilość koksiku będzie o 10% wyższa i wyniesie 4,76 kg/100 kg anhydrytu.

Na 10175 kg anhydrytu przypadnie 484,4 kg koksiku, czyli otrzymamy: $10175 + 484,4 = 10659$ kg mieszaniny anhydryt + koksik. W mieszaninie tej ilość koksiku wynosi 4,5%.

2. Ilość składników lotnych z namiaru:

z $4 \cdot 136,08$ kg CaSO_4 + $2 \cdot 12$ kg „C” otrzymujemy — 256 kg SO_2 + 88 kg CO_2

z 98,29 kg CaSO_4 (co odpowiada 100 kg anhydrytu) otrzymamy — 46,2 kg SO_2 + 15,85 kg CO_2

Ilość części lotnych z rozkładu 100 kg anhydrytu i 4,76 kg koksiku wyniesie:

	SO_2		CO_2	
	kg	Nm^3	kg	Nm^3
100 kg anhydrytu	46,2	16,4	15,85	8,1
4,76 kg koksiku				

Gazy z rozkładu namiaru przy teoretycznej ilości koksiku:

Lp.		SO_2	CO_2
		Nm^3	kg Nm^3
1.	10175 kg anhydrytu 484,4 kg koksiku	1650	825
2.	10500 kg anhydrytu 499 kg koksiku	1701	850,5
3.	11000 kg anhydrytu 523,60 kg koksiku	1782	891
4.	12000 kg anhydrytu 571,2 kg koksiku	1944	972
5.	13000 kg anhydrytu 618,80 kg koksiku	2106	1053
6.	14000 kg anhydrytu 666,40 kg koksiku	2268	1134
7.	15000 kg anhydrytu 714,00 kg koksiku	2430	1215

V Optymalne stężenie gazów

Jak widać z wykresu na rys. 3 dodatek powietrza do gazów piecowych po strefie redukcyjnej pieca podnosi stężenie O_2 , obniżając % CO_2 i SO_2 . Absorpcja wilgoci w wieżach suszalnych pozwoli na nieznaczne podwyższenie stężenia SO_2 w gazach przed kontaktem. Duży wzrost stężenia SO_2 w gazach można by uzyskać stosując do opalania pieca obrotowego gazy z dużą ilością wodoru (metan). Wykroplenie pary wodnej w wieżach płuczających i absorpcja w wieżach suszalnych podniosłyby znacznie stężenie SO_2 w gazie piecowym. W każdym razie ograniczenie ilości gazów do opalania pieca obrotowego stanowi ciekawy problem procesu. Jak widzimy z wykresu stężenia SO_2 należy ocenić łącznie ze stężeniem O_2 potrzebnym do konwersji $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$.

VI Wpływ atmosfery utleniającej gazów ze spalania pyłu na spadek stężenia SO_2

Spalenie pyłu węglowego odbywa się zawsze z większym lub mniejszym nadmiarem powietrza. Atmosfera utleniająca gazów spalinowych powoduje wypalanie pewnej ilości koksiku w strefie reakcji (bepośrednio lub pośrednio poprzez powstający początkowo CO). Dlatego namiar piecowy w praktyce zawiera większą ilość koksiku w porównaniu do potrzebnej w założonej reakcji dla rozkładu namiaru. Nadmiar ten uważa się za konieczny aby reakcje (1) i (2) mogły przebiegać uwalniając całą ilość siarki z siarczanu wapnia.

Sprawa więc uszczelnienia pieca (zwłaszcza między głowicą a bębmem) i regulacji ciśnienia na wlocie do bębna ma podstawowe znaczenie. Ilość gorącego powietrza płynącego z chłodnicy klinkru do bębna zależy od różnicy ciśnienia barometrycznego i ciśnienia panującego u wlotu do bębna obrotowego. Aby utrzymać stałą ilość powietrza dopływającego z chłodnicy klinkru, różnica ciśnień powinna posiadać stałą wartość. W razie zmiany parametrów ciśnieniowych, regulację można przeprowadzić przez domykanie zasłon u wylotu chłodnicy klinkru. Ciśnienie u wlotu do bębna pieca zmienia się również z chwilą uruchomienia dwóchawki piecowej lub otwarcia zaworu dolotowego dla powietrza przed wieżami suszącymi. Ponieważ w systemie kwasowym na odcinku od pieca do wirnika turbodmuchawy panuje podciśnienie, wszelkie nieszczelności powodują zasysanie powietrza i zmianę ciśnienia w dalszych odcinkach aparatury.

Aby zbadać wpływ atmosfery utleniającej gazów ze spalania pyłu na skład gazów piecowych, zakładamy że spalanie pyłu odbywa się kolejno z coraz to wyższym nadmiarem powietrza:

n-1,1 n-1,25 n-1,3 n-1,5 n-2,0 n-2,5

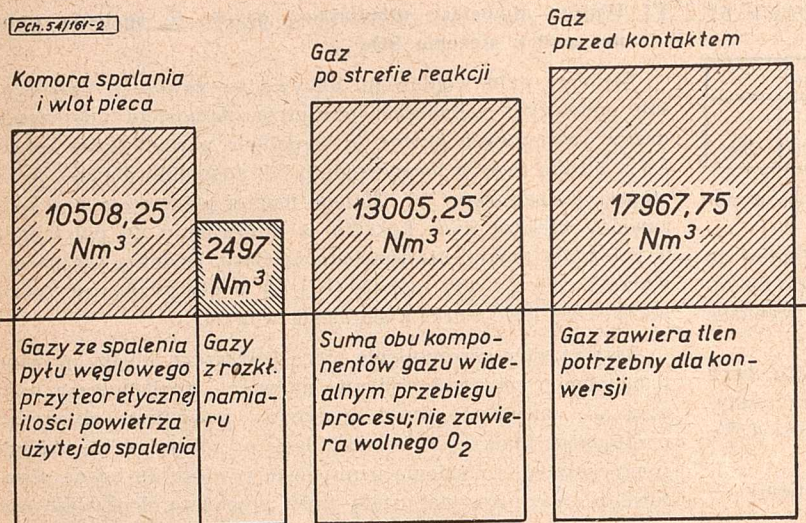
Zakładamy dalej, że wolny tlen wypali odpowiednią ilość koksiku zwiększając dodatkowo stężenie CO_2 w gazach piecowych. Aby do reakcji rozkładu anhydrytu nie brakło „C”, zwiększamy ilość koksiku w namiarze równoważnie do ilości wolnego tlenu w spalinach, czyli odpowiednio do nadmiaru powietrza biorącego udział w spalaniu pyłu węglowego.

Jeżeli krzywą stężeń SO_2 wykreśloną na podstawie tych założeń (rys. 4) porównamy z krzywą wykresu (rys. 3) okaże się, że przy tych samych ilościach gazów piecowych krzywe się nakrywają, tj. dla obu przypadków stężenia SO_2 będą jednakowe. Jest to jednak tylko zgodność pozorna. Gazy piecowe (rys. 2) oprócz SO_2 zawierają również w pewnym stężeniu wolny tlen.

W przypadku drugim (rys. 4) mamy do czynienia z gazami nie zawierającymi wolnego tlenu.

Przebieg procesu rzeczywistego w piecu obrotowym różni się do założonego. Optymalnych stężeń SO_2 (jak na rys. 3) nie można choćby dlatego uzyskać, że zawsze pewne ilości siarki przejdą do klinkru, co spowoduje obniżenie stężenia SO_2 w gazach piecowych. Spaliny z pyłu węglowego posiadają zwykle atmosferę słabo utleniającą, w praktyce trzeba stosować wyższe ilości koksiku w namiarze. W rzeczywistym procesie wolny tlen ze spalin pyłu niekoniecznie wypala równoważną ilość „C” z koksiku, przechodząc w całej ilości w CO_2 . Pewna ilość tlenu może przejść przez strefę reakcyjną pieca nie spalając po drodze koksiku. Przypuszczenie wydaje się zgodnie z rzeczywistymi warunkami. Odpowiadałoby ono mniejszemu zapotrzebowaniu dodatkowej ilości koksiku w założeniach dla wykresu na rys. 4. Nasuwa się wniosek, że krzywe stężeń SO_2 i O_2 w przebiegu rzeczywistym powinny leżeć powyżej krzywych na rys. 4 oraz poniżej krzywych optymalnych wykresu na rys. 3.

Pch. 54/161-2



Rys. 2. Zmiana składu gazu piecowego

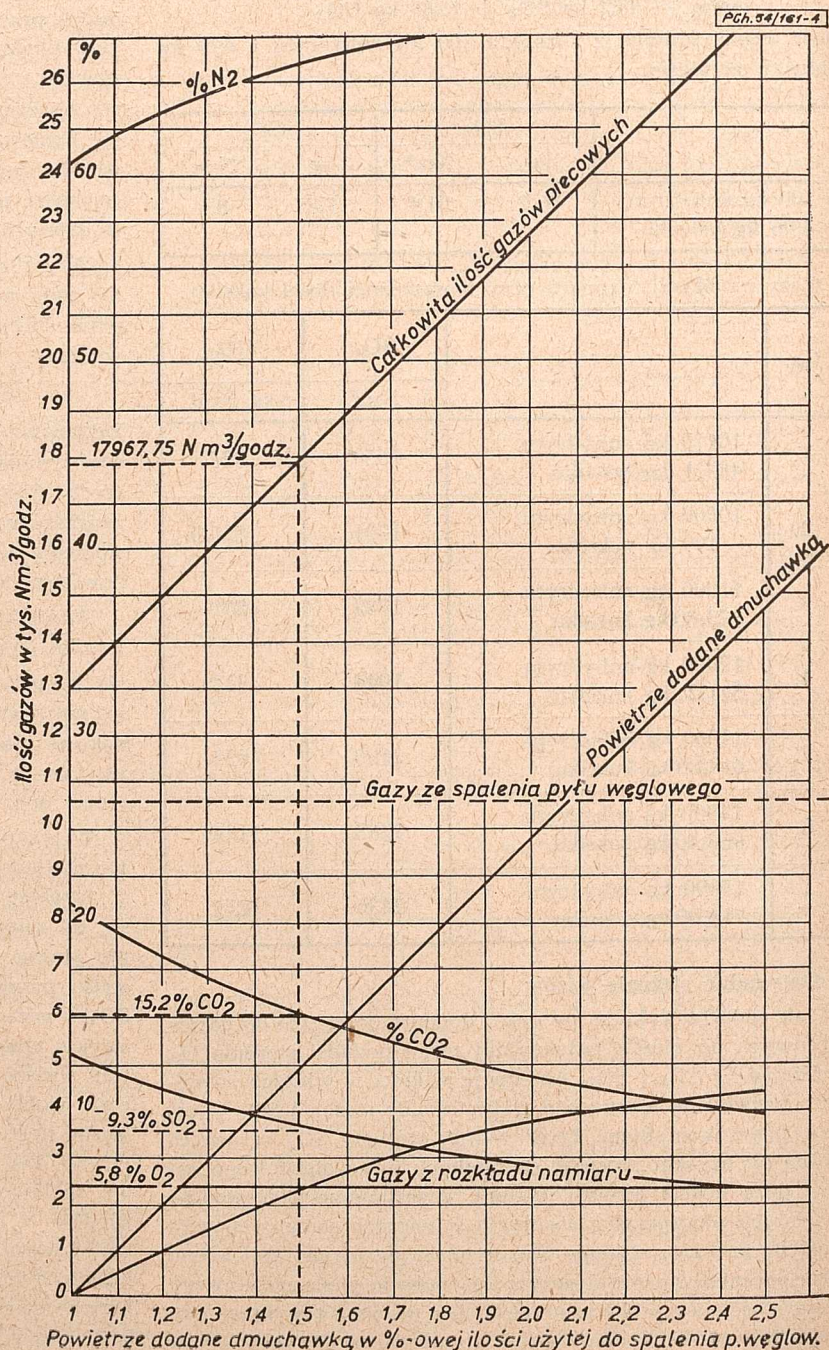
VII Doładowanie pieca

Powiększenie wsadu piecowego ponad ilość uważaną za normalne obciążenie nazywamy doładowaniem pieca. Np. gdybyśmy przyjęli 10175 kg anhydrytu/godz jako normalne obciążenie, to ilość ponad tę wartość nazwiemy doładowaniem pieca. Obecnie zanalizujemy wpływ doładowania na podniesienie stężenia gazów z rozkładu anhydrytu.

Z tablicy III wynika, że jeżeli będziemy przy tej samej ilości spalin zwiększać wsad piecowy, wówczas duży udział SO₂ w gazach z rozkładu anhydrytu wpłynie decydująco na podniesienie ogólnego stężenia SO₂ w gazach piecowych (w masie gazu ze spalania pyłu węglowego i rozkładu namiaru). Tablica III i wykres (rys. 5) ujmują stężenia SO₂ w zależności od ilości ton wsadu przerobionego w piecu w ciągu godziny. Jak widzimy z wykresu krzywe bezwzględne stężenia SO₂ dla wzrastających wsadów piecowych wznoszą się kolejno jedna nad drugą. Bezwzględny % SO₂ w gazach nie daje jednak jasnego poglądu na całkowitą zdolność przemiany SO₂ w SO₃, gdyż aby otrzymać SO₂ zdolne do konwersji musimy w gazie piecowym dysponować również odpowiednim stężeniem tlenu. Dlatego na dalszym wykresie (rys. 5) umieszczono również krzywą zmian stężenia O₂. Porównując przebiegi krzywych widzimy, że stężenie SO₂ maleje w miarę wzrostu stężenia O₂. Gdybyśmy, w myśl równania $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$, przyjęli, że stężenie O₂ w gazach piecowych ma wynosić połowę stężenia SO₂ (w rzeczywistości dla zapewnienia optymalnej przemiany $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ operujemy zwykle stosunkiem procentowym O₂:SO₂ bliskim 1,5:1), wówczas odpowiadającą temu warunkowi % zawartość SO₂ w gazie możemy nazwać jego stężeniem względnym.

Porównanie stężeń względnych SO₂ pozwoli ocenić wpływ jaki wywiera zwiększenie wsadu piecowego.

Z wykresu na rys. 5 okazuje się, że dla wsadu 10175 kg/godz anhydrytu stężenie względne wy-



Rys. 3. Idealny przebieg procesu

Na rys. 3 opuszczone zostały następujące napisy:

1. na krzywej bez oznaczenia wychodzącej z punktu zerowego brak napisu — % O₂
2. na drugiej krzywej bez oznaczenia winien być napis — % SO₂

nosi 9,8% SO₂, przy 4,9% O₂, podczas gdy dla 15000 kg/godz anhydrytu stężenie względne SO₂ wynosi 12,5% SO₂, przy 6,25% O₂. Dane te odnoszą się do optymalnych warunków procesu. Przy zwiększeniu przerobu anhydrytu o 4825 kg/godz stężenie względne SO₂ wzrośnie o 2,7%. Wyniki ruchowe potwierdziły nasze założenia. Wpływ doładowania na stężenie gazów pozwala zorientować się w jakim kierunku winny dążyć usprawnienia procesu.

Trzeba przyjąć zasadę możliwie największego wsadu piecowego przy jak najmniejszej ilości spalonego pyłu węglowego i obojętnej atmosferze gazów spalinowych. Pewną trudność na drodze do realizowania tej zasady będą stanowić warunki termiczne pieca. Według cyfr podanych przez prof. Malina rozkład anhydrytu odbywa się z dużym pochłanianiem ciepła. Również duże ilości ciepła zostają zużyte na pokrycie strat ciepłych pieca wywołanych przez promieniowanie, przewo-

Tablica I

Skład gazów piecowych przed wieżami suszącymi przy idealnym przebiegu procesu: obojętnej atmosferze gazów ze spalania pyłu węglowego, teoretycznej ilości koksiku w namiarze i założeniu, że cała ilość siarki z anhydrytu przechodzi do gazu.

Stężenie O_2 podwyższamy poza strefą reakcji wprowadza-

jąc dodatkowe powietrze dmuchawką piecową, lub zaworem przed wieżami suszącymi. Ilość dodatkowego powietrza określamy w odniesieniu do teoretycznej ilości powietrza użytego do spalania pyłu węglowego. Np. $n = 1,1$ oznacza dodanie dmuchawką 10% ilości powietrza użytego do spalania pyłu węglowego.

	Nm ³ /godz.	Nm ³ /godz.	Nm ³ /godz.	Nm ³ /godz.	Stężenie
	Gazy ze spalania 1500 kg pyłu wę- glowego/godz.	Gazy z rozkładu namiaru przy te- oretycznej ilości koksiku $a=484,4$ kg	Powietrze dodane dmuchawką pie- cową	Całkowita ilość gazów w piecu	%
$n = 1,0$					
CO ₂	1905,00	825	=	2730,00	21,1
SO ₂	5,25	1650	=	1655,25	12,7
H ₂ O	690,30	=	=	690,30	5,3
N ₂	7907,70	=	=	7907,70	60,9
O ₂	=	=	=	=	=
	10508,25	2475	=	12983,25	100,0
$n = 1,1$					
CO ₂	1905,05	825	=	2730,00	19,5
SO ₂	5,25	1650	=	1655,25	11,8
H ₂ O	690,30	=	=	690,30	5,3
N ₂	7907,70	=	784,30	8692,00	62,1
O ₂	=	=	208,50	208,50	1,3
	10508,25	2475	992,80	13976,05	100,0
$n = 1,25$					
CO ₂	1905,00	825	=	2730,00	17,5
SO ₂	5,25	1650	=	1655,25	10,8
H ₂ O	690,30	=	=	690,30	4,5
N ₂	7907,70	=	1960,00	9867,70	63,8
O ₂	=	=	521,25	521,25	3,4
	10508,25	2475	2481,25	15464,50	100,0
$n = 1,5$					
CO ₂	1905,00	825	=	2730,00	15,2
SO ₂	5,25	1650	=	1655,25	9,3
H ₂ O	690,30	=	=	690,30	3,8
N ₂	7907,70	=	3920,00	11827,70	65,9
O ₂	=	=	1042,50	1042,50	5,8
	10508,25	2475	4962,50	17947,75	100,0
$n = 2,0$					
CO ₂	1905,00	825	=	2730,00	11,9
SO ₂	5,25	1650	=	1655,25	7,3
H ₂ O	690,30	=	=	690,30	3,1
N ₂	7907,70	=	7860,00	15767,70	68,6
O ₂	=	=	2085,00	2085,00	9,1
	10508,25	2475	9945,00	22928,25	100,0
$n = 2,5$					
CO ₂	1905,00	825	=	2730,00	9,8
SO ₂	5,25	1650	=	1655,25	6,0
H ₂ O	690,30	=	=	690,30	2,5
N ₂	7907,70	=	11760,00	19667,70	70,5
O ₂	=	=	3127,50	3127,50	11,2
	10508,25	2475	14887,50	27870,75	100,0

Tablica II

Założenie: wolny tlen w spalinach z pyłu węglowego wypala nadmiar koksiku w namiarze. Ilość koksiku do rozkładu anhydrytu pozostaje stała, gdyż proporcjonalnie do wzrostu ilości wolnego tlenu w spalinach zwiększamy naddatek koksiku.

ku. Teoretyczna ilość koksiku dla rozkładu 10175 kg anhydrytu wynosi $a = 484,4$ kg koksiku, odpowiada to 4,5% udziału w namiarze. Nadmiar koksiku oznaczamy przez x .

	Nm ³ /godz	Nm ³ /godz	Nm ³ /godz	Nm ³ /godz	Stężenie
	Gazy ze spalania 1500 kg pyłu węglowego/godz	Gazy z rozkładu namiaru przy teoretycznej ilości koksiku	Gazy ze spalania wolnego tlenu z dodatkową ilością koksiku	Całkowita ilość gazów w piecu	%
n = 1,1 a = 484,4 kg x = 176,5 kg					
CO ₂	1905,00	825	208,50	2938,50	21,0
SO ₂	5,25	1650	=	1655,25	12,0
H ₂ O	690,30	=	=	690,30	5,0
N ₂	8692,00	=	=	8692,00	62,0
O ₂	208,50	=	=	=	=
	11501,05	2475	208,50	13976,05	100,0
n = 1,25 a = 484,4 x = 307,0 kg					
CO ₂	1905,00	825	521,25	3251,25	21,0
SO ₂	5,25	1650	=	1655,25	10,8
H ₂ O	690,30	=	=	690,30	4,4
N ₂	9867,70	=	=	9867,70	63,8
O ₂	521,25	=	=	=	=
	12989,50	2475	521,25	15464,50	100,0
n = 1,5					
CO ₂	1905,00	825	1042,50	3772,50	21,0
SO ₂	5,25	1650	=	1655,25	9,3
H ₂ O	690,30	=	=	690,30	3,8
N ₂	11827,70	=	=	11827,70	65,9
O ₂	1042,50	=	=	=	=
	15470,75	2475	1042,50	1793,75	100,0
n = 2,0					
CO ₂	1905,00	825	2085	4815,00	21,0
SO ₂	5,25	1650	=	1655,25	7,3
H ₂ O	690,30	=	=	690,30	3,0
N ₂	15767,70	=	=	15767,70	68,7
O ₂	2085,00	=	=	=	=
	20453,25	2475	2085	22928,25	100,0
n = 2,5					
CO ₂	1905,00	825	3127,5	5857,50	21,0
SO ₂	5,25	1650	=	1655,25	6,0
H ₂ O	690,30	=	=	690,30	2,5
N ₂	19667,70	=	=	19667,70	70,5
O ₂	3127,50	=	=	=	=
	25395,75	2475	3127,5	27870,75	100,0

dzenie i konwekcje, niezależnie od ciepła jawnego unoszonego w gazach do odpylu grawitacyjnej. Przy stosowaniu zwiększonego wsadu mogą również zajść trudności w nagrzaniu się całej masy materiału, który grubsza warstwa zalega przekrój pieca. Nie można również zapominać, że przy zbytym zwiększeniu wsadu z równoczesnym zwiększeniem ilości obrotów pieca może braknąć czasu potrzebnego dla przebiegu reakcji w poszczególnych strefach pieca. Trudności tych starano się uniknąć w Wolfen stosując tzw. gwiazdy konstrukcji inż. R. Dietzego. Gwiazdy rozdzielały materiał na 3 strugi, ułatwiając wymianę ciepła między gazem a materiałem przez zwiększenie powierzchni zetknięcia. Ze wzglę-

a płaszczem zewnętrznym, duże ograniczenie strat ciepłych du na dużą różnicę temperatur pomiędzy wnętrzem pieca, można by osiągnąć stosując materiały ceramiczne o dużym oporze cieplnym. Cienka warstwa takiego materiału umieszczona pomiędzy wykładziną z cegły a płaszczem pieca, obniżyłaby wydatnie wartość globalnego współczynnika przewodzenia (k), zmniejszając straty ciepłe wskutek przewodzenia i konwekcji.

Jeżeli porównamy ze sobą krzywe stężeń SO₂ na wykresie (rys. 5) stwierdzimy, że dla wysokich stężeń SO₂ ilości tlenu w gazie nie wystarczają do konwersji. Aby uzyskać potrzebną ilość tlenu trzeba dodać powietrza, co wywołuje z kolei spadek stężenia SO₂ przed kontaktami.

T a b l i c a III. Wzrost stężenia w gazach przy doładowaniu pieca

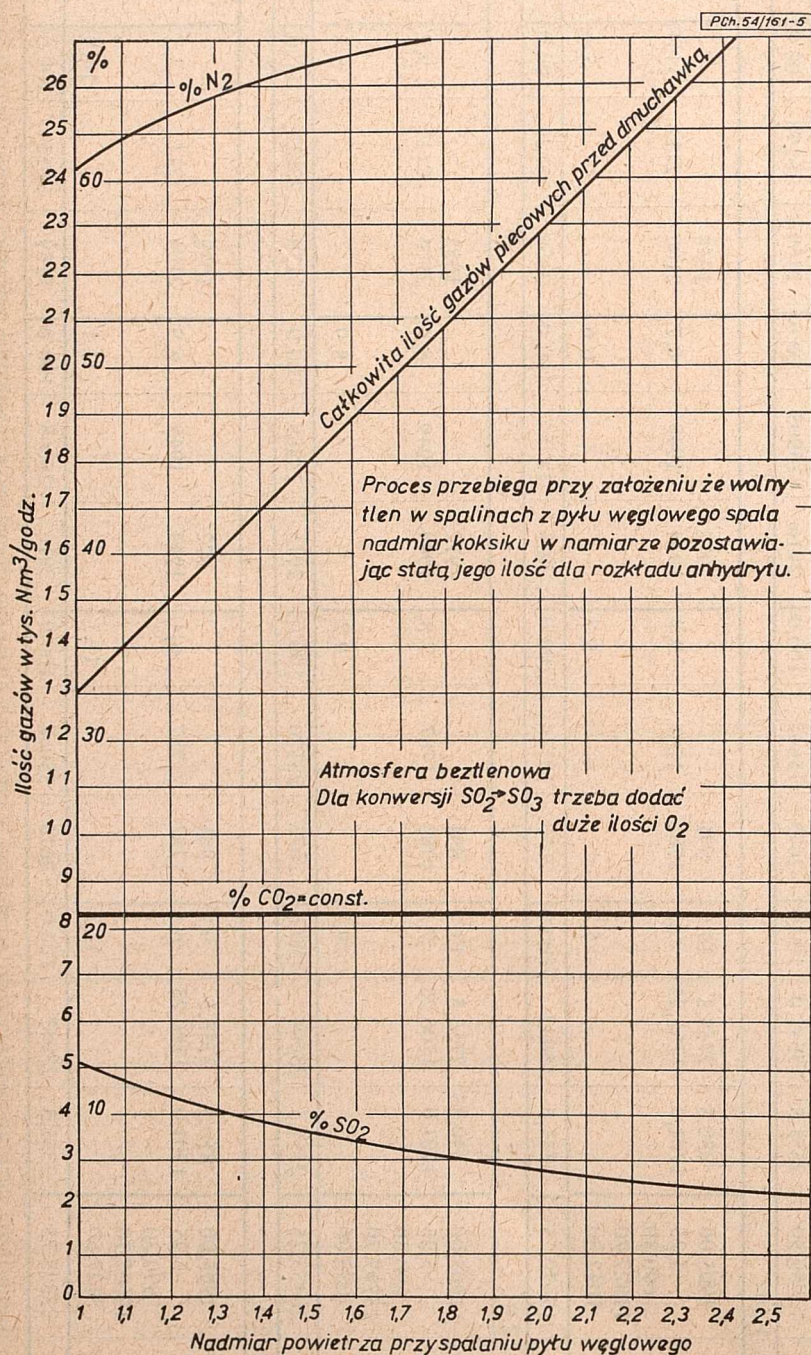
n = 1,0		Namiar 10500 kg anhydrytu			Namiar 11000 kg anhydrytu			Namiar 12000 kg anhydrytu			Namiar 13000 kg anhydrytu			Namiar 14000 kg anhydrytu			Namiar 15000 kg anhydrytu							
		m	o	%	m	o	%	m	o	%	m	o	%	m	o	%	m	o	%					
CO ₂ SO ₂ H ₂ O N ₂ O ₂	1905,00	850,5	2775,5	21,0	871	1782	1787,25	13,7	972	1944	1949	14,6	1053	2106	2111	15,6	1134	2268	2273	16,5	1215	2430	2435	17,4
	5,25	1701,0	1706,25	13,2																				
	690,30																							
	7907,70																							
10508,25		2551,5	13059,75	100,0	2673	13181,25	100,0	2916	13424	100,0	3159	13667	100,0	3402	13910	100,0	3645	14153	100,0					
n = 1,25																								
CO ₂ SO ₂ H ₂ O N ₂ O ₂	1050,00	850,5	2755,5	17,7	891	1782	1787	11,5	972	1944	1949	12,3	1053	2106	2111	13,2	1134	2268	2273	14,0	1215	2430	2435	14,8
	5,25	1706,0	1701,25	11,1																				
	690,30																							
	9867,70																							
	521,25			3,3				3,3					3,3				3,2				3,1			
12989,50		2551,5	15541,0	100,0	2673	15662	100,0	2916	15905	100,0	3159	16148	100,0	3402	16391	100,0	3645	16634	100,0					
n = 1,50																								
CO ₂ SO ₂ H ₂ O N ₂ O ₂	1905,00	850,5	2755,5	15,2	891	1782	1787	9,9	972	1944	1949	10,7	1053	2106	2111	11,4	1134	2268	2273	12,2	1215	2430	2435	12,8
	5,25	1701,0	1706,25	9,5																				
	690,30																							
	11827,70																							
	1042,50			5,7				5,7					6,6				5,6				5,5			
15470,75		2551,5	18022	100,0	2673	18143	100,0	2916	18386	100,0	3159	18629	100,0	3402	18872	100,0	3645	19115	100,0					
n = 2,0																								
CO ₂ SO ₂ H ₂ O N ₂ O ₂	1905,00	850,25	2755,5	13,1	891	1782	1787	7,8	972	1944	1949	8,4	1053	2106	2111	9,2	1134	2268	2273	9,6	1215	2430	2435	10,2
	5,25	1701,0	1706,25	7,5																				
	690,30																							
	15767,70																							
	2085,00			9,5					9,2				8,9				8,8				8,7			8,6
20453,25		2551,5	23004	100,0	2673	23120	100,0	2916	23369	100,0	3159	23612	100,0	3402	23855	100,0	3645	24098	100,0					
n = 2,5																								
CO ₂ SO ₂ H ₂ O N ₂ O ₃	1905,00	850,5	2755,5	9,8	891	1782	1787	6,4	972	1944	1949	6,9	1038	2106	2111	7,5	1134	2268	2273	8,0	1215	2430	2435	8,5
	5,25	1701,0	1706,25	6,1																				
	690,30																							
	19667,70																							
	5127,50			11,2					11,1				11,1				10,9				10,8			
25395,75		2551,5	27947	100,0	2673	28068	100,0	2916	28068	100,0	3159	28554	100,0	3402	28797	100,0	3645	29040	100,0					

l = suma ilości gazu ze spalania pyłu węglowego i powietrza dodanego dmuchawką, względnie zaworem przed wieżami suszalnymi
m = ilość gazu z rozkładu namiaru
o = całkowita (ilość gazu (ilości podane w Nm³/godz.)

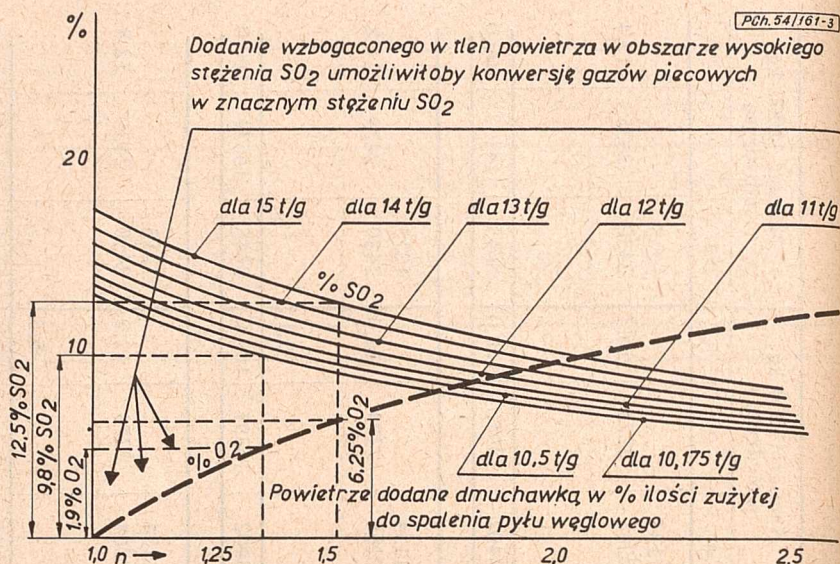
Z powietrzem wprowadzamy duże ilości azotu. Wyeliminowanie wpływu azotu na stężenie SO_2 przez dodatek powietrza wzbogaconego w tlen w dużym stopniu wpłynęłoby na zmianę parametrów technologicznych procesu ⁶⁾.

VIII Zestawienie wyników

1. Zanalizowano wpływ nadmiaru powietrza użytego do spalania pyłu węglowego na stężenie SO_2 w gazach pieca obrotowego. Wywnioskowano, że należy spalać pył węglowy z jak najmniejszym nadmiarem powietrza. Dopiero poza strefą reakcji pieca należy dodawać pewną ilość powietrza dla spalania COS , H_2S i wolnej siarki. Do tego celu służy dmuchawka piecowa. Przed wieżami suszalnymi należy dodać resztę powietrza dla uzyskania w gazie odpowiedniej dla konwersji ilości tlenu. Dodanie wzbogaconego w tlen powietrza przed wieża-



Rys. 4

Rys. 5. Stężenie SO_2 w gazach w zależności od obciążenia pieca (w tonach wsadu na godzinę)

Na rys. 5 zamiast podanego 1,9% O_2 powinno być 4,9% O_2

mi suszalnymi dałoby gazy o wyższym stężeniu SO_2 na kontakcie.

2. Zbadano wpływ nadmiaru koksiku w nmiarze i wyciągnięto wniosek, że nadmiar ten powinien być jak najmniejszy. Aby uniknąć wypalania koksiku trzeba zapewnić obojętną atmosferę spalin pyłu węglowego. Trzeba uszczelnić piec, wprowadzić pomiary i regulację ilości powietrza dopływającego palnikiem i powietrza z chłodnicy klinkru. Aby zmniejszyć ilość pyłu węglowego i gazów ze spalania w stosunku do 1 tony przerobionego w piecu w ciągu godziny materiału trzeba ograniczyć straty ciepłe pieca.
3. Przez doładowanie pieca (przy równoczesnym zwiększeniu jego obrotów) można uzyskać wydane zwiększenie stężenia SO_2 w gazach na kontakcie.
4. Byłoby moim zdaniem rzeczą wskazaną przeprowadzić próby z dodatkiem wzbogaconego w tlen powietrza w skali półtechnicznej i obliczyć koszty w ten sposób prowadzonego procesu. Myśl ta nie nowa znalazła swój wyraz w pracach uczonych radzieckich ⁶⁾.
5. Wreszcie przypuszczam, że pewne światło na problem zwiększenia stężeń SO_2 w gazach pieców obrotowych mogłyby rzucić badania Instytutu Kwasu Siarkowego zmierzające w kierunku intensyfikacji wszystkich fabryk kwasu siarkowego w kraju. W badaniach tych analizowany jest problem wzbogacania gazów z pieców prażalnych gazami o wysokiej zawartości SO_2 ze spalania siarki, pochodzącej ze złóż krajowych, o odkryciu których świat techniczny został zawiadomiony przez wypowiedzi na II Zjeździe Partii.

Otrzymało 28.III.54

Literatura

1. K. M. Malin i współpr., Technologia kwasu siarkowego, Warszawa 1953
2. P. P. Budnikow, Gips, Leningrad 1933
3. J. Zawadzki, Przegl. Chem., 5, 293 (1947)
4. W. Bobrownicki, Przegl. Chem., 5, 49 (1947)
5. Prace Instytutu Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych 1953
6. S. N. Ganz, Ż. prikl. Chimii, 26, 585 (1953)

Usuwanie kwasu siarkowego z gazów kominowych fabryk kwasu siarkowego

W. Kowalski i S. Sierociński

661.25:66.074.48

Omówiono zagadnienie gazów odlotowych przy produkcji kwasu siarkowego pod aspektem sanitarnym. Na podstawie literatury przeanalizowano warunki powstawania mgły kwasu siarkowego i metod oczyszczania gazów odlotowych. Bardziej szczegółowo rozpatrzone zagadnienie stosowania płuczki Venturiego, przy czym podano wyniki wstępnych doświadczeń przeprowadzonych przez autorów z tym urządzeniem.

Рассмотрен вопрос отходящих газов в продукции серной кислоты с санитарной точки зрения. На основании литературных данных рассмотрены условия возникновения тумана серной кислоты и методы очищения отходящих газов. Более подробно рассмотрен вопрос применения скруббера Вентури, причем изложены результаты проведенных авторами, экспериментальных работ на этой установке.

The problem of flue gases in manufacturing sulphuric acid has been discussed from the sanitary point of view. On the basis of literature data the conditions of forming sulphuric acid fog and the method of flue gases purification have been analysed. Application of the Venturi washer has been examined in detail, and the results of preliminary experiments of the author with this device have been given.

Gazy wydane do atmosfery przy produkcji kwasu siarkowego zawierają znaczne ilości kwasu siarkowego w postaci mechanicznie porwanych kropeł oraz mgły kwasu siarkowego. Stanowi to nie tylko stratę produkcji, ale porywany kwas niszczy urządzenia przyfabryczne, dachy, drzewa oraz obniża higienę warunków pracy. Dlatego też gazy w produkcji kwasu siarkowego wydane do atmosfery powinny być bezwarunkowo uprzednio oczyszczone. Zmniejszy to z jednej strony straty produkcyjne, a z drugiej — polepszy warunki zdrowotne zakładu.

Usuwanie mechaniczne porwanych kropeł kwasu siarkowego nie nastręcza żadnych trudności; wystarczą odpowiednio dostosowane znane typy wykraplaczy, co już obecnie, — z lepszym lub gorszym wynikiem stosowane jest na naszych zakładach.

Znacznie trudniejszy problem, który nie jest na naszych zakładach produkcyjnych rozwiązany, stanowi usuwanie z gazu mgły kwasu siarkowego. Mgłą nazywamy układ dyspersyjny zawierający zawieszone w gazie drobne krople cieczy. Ich stężenie wagowe i rozmiary cząstek waha się w stosunkowo wąskich granicach. Jeżeli chodzi o mechanizm powstawania mgły, to wytwarza się ona przy skraplaniu par z mieszaniny par i gazów lub przez mechaniczne rozpylenie cieczy.

Według Amelina¹⁾ mgła przy produkcji kwasu siarkowego metodą nitrozową powstaje w chwili tworzenia się kwasu siarkowego i wytwarza się w wieżach denitrujących. W wieżach denitrujących równocześnie z głównym procesem denitracji i powstawaniem kwasu następuje tworzenie się par kwasu siarkowego, które natychmiast kondensują na powierzchni bardziej chłodnego kwasu zraszającego. W momencie tej kondensacji wytwarza się mgła kwasu siarkowego. Choć o rozmiarach cząstek mgły powstałej w produkcji kwasu siarkowego metodą nitrozową brak na ogół danych, niektóre dane ustalono laboratoryjnie rzucając pewne światło na wielkość tych cząstek. Według Fuchsa¹⁾ liczba cząstek mgły kwasu siarkowego w momencie powstawania waha się od $2,3 \cdot 10^{10}$ do $5,5 \cdot 10^{10}$ /ml. Według Amelina mgła kwasu siarkowego tworząca się w wieżach denitrujących osiada częściowo w następnych wieżach tak, że stężenie mgły w gazach wychodzących wynosi około 6 g/m^3 gazu, co powoduje około 2% strat w ogólnej produkcji.

W wyniku całego szeregu pomiarów, wykonanych przez N. A. Cerepkowa¹⁾ na jednym z zakładów pracujących systemem 6-wieżowym, ustalono następujące ilości mgły w gazach wychodzących z poszczególnych wież: Za wieżą I — 24 g/m^3 , za wieżą II — 40 g/m^3 , za wieżą III — 20 g/m^3 , za wieżą IV — 13 g/m^3 , za wieżą V — 7 g/m^3 , za wieżą VI — $6,3 \text{ g/m}^3$. Wydalanie takiej ilości mgły do atmosfery jest niedopuszczalne i albo należy dążyć do zapobiegania jej powstawaniu w wieżach produkcyjnych, lub do usuwania jej z gazów wylotowych drogą absorpcji lub zbijania, koagulując ją w większe cząsteczki zdolne do osiadania. Amelin podaje, że zmniejszenie ilości mgły powstającej w wieżach produkcyjnych można osiągnąć przez stosowanie do zraszania tych wież bardziej stężonego kwasu o wyższej temperaturze. Powoduje to jednak w systemach wieżowych zmniejszenie intensywności ich pracy, wobec czego nie może być urzeczywistnione. Pozostaje jedynie metoda usuwania mgły kwasu siarkowego z gazów wylotowych.

Badania H. Remy²⁾ wykazały, że różnego rodzaju absorbenty chemiczne absorbują mgłę kwasu siarkowego w stopniu niedostatecznym. Freundlich²⁾ wyraża pogląd, że absorpcji przeszkadza dość duża bezwładność cząsteczek mgły, na skutek której poruszają się one głównie wewnątrz strumienia gazu i w przeciwieństwie do cząsteczek gazu rzadko stykają się z cieczą absorbującą. Remy stwierdza ciekawe zjawisko podczas absorpcji mgły kwasu siarkowego w roztworach KOH. Absorpcja jest tu znacznie gorsza niż w wodzie, aczkolwiek wydawałoby się, że powinna być lepsza ze względu na wysokie powinowactwo H_2SO_4 do KOH. Freundlich tłumaczy to zjawisko tym, że dodatek KOH do wody zwiększa viskozę cieczy, skutkiem czego zmniejsza się możliwość zetknięcia cząsteczek mgły z cieczą absorbującą.

Analiza wyników, które otrzymał Remy przy absorpcji mgły kwasu siarkowego przez różnego rodzaju absorbenty, doprowadza do wniosku, że usuwanie mgły kwasu siarkowego drogą absorpcji nie znajdzie praktycznego zastosowania.

Ostatnio osiągnięto bardzo dobre wyniki na drodze zbijania mgły w płuczkach mokrych nadających się do pracy z aerozolami o małej średnicy. Najlepsza okazała się płuczka Venturiego PA³⁾.

Płuczkę tę zainstalowano po raz pierwszy na skalę przemysłową w roku 1947. Urządzenie to składa się ze zwężki Venturiego o średnicy pozwalającej na szybkość przepływu gazu ponad 60 m/sec . Do zwężenia wtryskuje się strumień cieczy (wody) pod kątem prostym do osi zwężki pod ciśnieniem $0,3 - 1 \text{ kg/cm}^2$. Dzięki dużej szybkości gazu w zwężeniu, strumień wtryskiwanej cieczy rozбивa się i wytwarza delikatną mgłę nawilżającą i aglomerującą zawieszone w gazie cząsteczki, które zbierają się w połączonym ze zwężką cyklonie. Dla osiągnięcia wysokiej wydajności aglomeracji cząstek wymagane jest wytworzenie z cieczy wtryskiwanej mgły o małych cząsteczkach (najlepiej równych wielkości cząstek mgły kwasu siarkowego) i o stężeniu nieco wyższym od stężenia mgły kwasu siarkowego w gazach wylotowych.

Autorzy podają niektóre wyniki osiągnięte za pomocą płuczki Venturiego. Przy produkcji kwasu siarkowego otrzymywanego z prażenia siarczanu miedzi gaz zawierał 18 g/m^3 mgły kwasu siarkowego, a przez zastosowanie płuczki Venturiego wydano go do atmosfery z zawartością mgły $0,07 \text{ g/m}^3$ gazu. Przy produkcji kwasu siarkowego metodą kontaktową po zastosowaniu płuczki Venturiego wypuszczano do atmosfery gaz o zawartości mgły $0,35 \text{ g/m}^3$ gazu.

Przy produkcji kwasu chlorosulfonowego płuczka Venturiego zredukowała zawartość mgły w gazach wylotowych do $0,2 \text{ g/m}^3$.

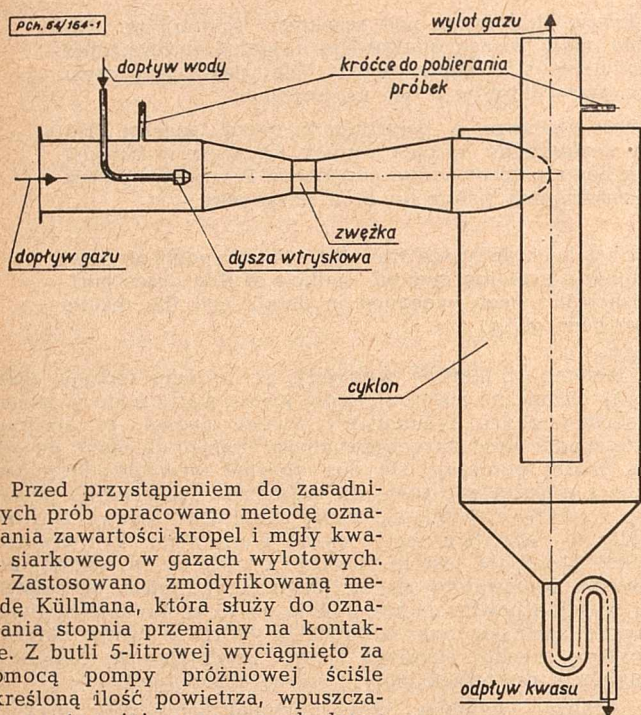
Wprawdzie obecnie prowadzi się próby nad zastosowaniem ultradźwięków do zbijania mgieł, jest to jednak ewentualnie dopiero metoda przyszłości.

W kontaktowej metodzie produkcji kwasu siarkowego (w etapie dokładnego oczyszczania gazu) do osadzania mgły arseniku i kwasu siarkowego z powodzeniem stosuje się mokre filtry elektryczne. Jednak ze względu na wysoki koszt budowy tych filtrów, nie mogą być one zastosowane do usuwania mgły kwasu siarkowego z gazów kominowych.

Dlatego też stosowanie płuczki Venturiego, ze względu na niskie koszty wykonania samego aparatu, małe zapotrzebowanie mocy oraz wysoką wydajność, wydaje się jedyną

metodą nadającą się do usuwania zarówno mechanicznie porwanych kropeł jak i mgły kwasu siarkowego z gazów wylotowych.

Sposób ten został praktycznie wypróbowany na jednej z naszych fabryk kwasu siarkowego pracujących metodą nitrozową.



Przed przystąpieniem do zasadniczych prób opracowano metodę oznaczania zawartości kropeł i mgły kwasu siarkowego w gazach wylotowych.

Zastosowano zmodyfikowaną metodę Küllmana, która służy do oznaczania stopnia przemiany na kontakcie. Z butli 5-litrowej wyciągnięto za pomocą pompy próżniowej ściśle określoną ilość powietrza, wpuszczając na to miejsce gaz wychodzący do atmosfery. Poprzez wkraplacz umieszczony w korku butli wiano 100 ml 0,1 n NaOH i 10 ml H₂O₂. Następnie butlę wstrząsano z przerwami w ciągu kilku godzin (praktycznie czas konieczny dla całkowitej absorpcji wynosi 3 godziny). W czasie pobierania prób nie stwierdzono obecności SO₂ w gazie. Po całkowitej absorpcji część roztworu miareczkowano 0,1 n HCl celem oznaczenia kwasowości ogólnej, a w pozostałej części roztworu oznaczano wagowo zawartość H₂SO₄ strącając jon SO₄²⁻ za pomocą BaCl₂.

Średnie wyniki z kilku prób pobranych w jednym czasie były następujące:

Ogólna kwasowość w przeliczeniu na H₂SO₄ — 29,4 g/m³ gazu
Zawartość H₂SO₄ — 18,75 g/m³ gazu

W tym samym czasie przeprowadzono pomiar ogólnej kwasowości metodą stosowaną w fabrykach kwasu siarkowego, tj. przez absorpcję gazu w płuczkach z NaOH oraz absorpcję NO w płuczce z roztworem KMnO₄. Przeliczając obie te wartości na H₂SO₄ dla otrzymania wyników porównywalnych uzyskano 22,33 g/m³ gazu. Różnicę obu tych wyników (7,07 g H₂SO₄/m³ gazu) można ewentualnie przyjąć za ilość mgły kwasu siarkowego przy założeniu, że w płuczkach z NaOH mgła kwasu siarkowego nie uległa absorpcji.

Przyjmując więc, że w gazie wychodzącym z fabryki znajduje się 18,75 g H₂SO₄/m³ gazu (aczkolwiek próby wykonywane w innych dniach wykazywały często jeszcze znacznie wyższą zawartość H₂SO₄), obliczmy jakie straty produkcyjne ponosi z tego tytułu fabryka.

Jeżeli przyjmiemy, że zakład pracował przeciętnie przy stężeniu SO₂ wynoszącym C_{SO2} = 6,2% oraz, że przeciętna dobową produkcją zakładu wynosiła 65 t H₂SO₄ 100%, to ilość gazów jakie fabryka w ciągu doby wypuszcza do atmosfery, wyliczona teoretycznie wg wzorów podanych przez Malina⁴⁾ (praktycznie ilość gazów jest większa), wynosi:

$$\left[\frac{22860}{C_{SO_2}} - 343 \right] \cdot 65 = 217360 \text{ m}^3$$

Czyli straty kwasu siarkowego w ciągu miesiąca wynoszą:

$$217360 \text{ m}^3 \cdot 18,75 \text{ g/m}^3 \cdot 30 = 122 \text{ t H}_2\text{SO}_4 \text{ 100\%}$$

Są to więc straty produkcyjne bardzo znaczne, nie licząc strat w urządzeniach fabrycznych. Zastosowanie płuczki Venturiego pozwala w znacznym stopniu wyeliminować te straty, gdyż wykraplający się kondensat może być zwracany na wieże produkcyjne.

Schemat płuczki Venturiego zastosowanej przy próbach podaje załączony rysunek. Płuczka wykonana była całkowicie z ołowiu.

Ze względu na małe wymiary zastosowanej płuczki (średnica zwężki 40 mm) nie można było natrysku wodnego wprowadzać prostopadle do osi zwężki, lecz równolegle; co niewątpliwie wpłynęło ujemnie na osiągnięte wyniki.

Tablica

Wyniki prób przeprowadzonych w różnym czasie

Zawartość H ₂ SO ₄ w gazie przed płuczką w g/m ³	Zawartość H ₂ SO ₄ w gazie po płuczce w g/m ³	Wydajność płuczki w %
18,06	3,11	82,77
16,72	3,42	79,54
14,79	2,65	82,08

Kondensat wychodzący z cyklonu zawierał przeciętnie około 16% H₂SO₄ i 0,1% nitrozy.

Zbyt krótki okres czasu jakim dysponowano przy przeprowadzaniu prób oraz dość prymitywne warunki wykonywania samych prób (brak możliwości regulacji ciśnienia i ilości wody wtryskiwanej, brak kłapy regulującej szybkość przepływu gazu przez zwężkę) nie pozwoliły na ustalenie i zmianę parametrów mających bezpośredni wpływ na wydajność płuczki. Tym niemniej należy uważać, na podstawie osiągniętych w tych warunkach wyników, że płuczki Venturiego spełniają całkowicie swoje zadanie i że przy odpowiednim uregulowaniu ich pracy będzie można podwyższyć znacznie ich wydajność.

Dlatego też przemysł kwasu siarkowego winien się bezpośrednio zainteresować tym zagadnieniem.

Otrzymano 24.X.53

Literatura

1. A. G. Amelin, Tieoreticheskie osnovy obrazowania tuman na chemicznych proizvodstwach, Moskwa 1951
2. R. Remy, Z. angew. Chem., **39**, 147 (1926)
3. R. M. Boucher, M. L. Franck, Ind. Chemist, **29**, 51 (1953)
4. K. M. Malin, Tiechnologia siernoj kisloty, Moskwa 1950

KOMUNIKAT SITPChem

Niniejszym zawiadamiamy, że Państwowe Wydawnictwa Techniczne przy współudziale n/Stowarzyszenia wydały „Kalendarz Chemiczny” tom I (1823 str.) w nakładzie 7000 egz.

Cały nakład został przejęty przez n/Stowarzyszenie i na rynku księgarskim „Kalendarz” nie ukaże się.

Cena 1 egzemplarza wynosi zł 150.— + porto zł 2,35.

Ponieważ rozprzedaż „Kalendarza” będzie trwała tylko do dnia 5 października 1954 r., prosimy o odwrotne nadsyłanie zamówień i wpłacanie należności na konto numer 1531-9-819 NBP-VII O/M W-wa.

Dla Zakładów wystawimy rachunki.

Sekretarz Generalny
mgr inż. G. Gawecka

Miareczkowa metoda oznaczania siarki w pirytach i wypałkach

(Komunikat)

U. Głabisz

545.223:546.22:661.242.2

Instytut Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych

Powszechnie stosowane w analizie piryków i wypałów metody wagowe są uciążliwe w wykonaniu i zbyt długie dla bieżącej kontroli produkcji. Dlatego sprawdzono metodę miareczkową — chromianową podaną przez Köszegi¹⁾ i przystosowano ją do oznaczania siarki całkowitej w pirykach i wypałkach.

Odczynniki

Kwas azotowy (1,4)
Kwas solny (1,19)
woda amoniakalna 25%
octan sodu krystaliczny
jodek potasu
0,1 n roztwór chlorku baru
0,1 n roztwór dwuchromianu potasu
0,1 n roztwór tiosiarczanu sodu
roztwór skrobi

Wykonanie oznaczenia

0,5 g pirytu (w wypadku wypałów lg) rozkłada się 12 ml mieszaniny Leforta (3 obj. kwasu azotowego o gęstości 1,4+1 obj. kwasu solnego o gęstości 1,19) z dodatkiem około 0,5 g chloranu potasu. Stwierdzono, że sama mieszanina Leforta nie wystarcza do przeprowadzenia siarki wielosiarczkowej w siarczanową i utlenia ją tylko do siarki elementarnej. Dalsze utlenienia uzyskuje się przez dodanie chloranu potasu.

Całość odparowuje się do suchości, odparowanie powtórza się jeszcze dwukrotnie zwilżając każdorazowo suchą pozostałość 5 ml kwasu solnego, po czym gotuje się z 10 ml kwasu solnego i 100 ml wody.

Następnie, nie odsączając części nierozpuszczalnych, wytrąca się nadmiarem amoniaku jony żelazowe. Całość podgrzewa się prawie do wrzenia w ciągu 10 — 15 minut, stwierdzono bowiem, że świeżo wytrącony koloidalny wodorotlenek żelazowy sorbuje silnie jony $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, które dodaje się w toku oznaczania, co powoduje znaczne obniżenie wyników analizy. Podgrzewanie roztworu z wytrąconym osadem wodorotlenku żelazowego przeprowadza ten ostatni w formę niezdolną już do sorpcji.

Następnie na gorąco dodaje się 150 ml 0,1 n roztworu chlorku baru (w przypadku wypałów — 50 ml) w celu wytrącania siarczanów. Całość gotuje się przez 5 minut, a następnie przelewa ilościowo do kolby miarowej na 1000 ml. Nadmiar jonów barowych wiąże się 200 ml 0,1 n roztworu dwuchromianu potasu wobec 6 — 7 g octanu sodu dodanego w celu zobojętnienia wydzielonego kwasu solnego w myśl reakcji



Całość chłodzi się i dopełnia do kreski. Następnie po dokładnym wymieszaniu sączy się przez suchy sączek z bibuły filtracyjnej do suchej zlewki. W przesączu oznacza się jodometrycznie nadmiar dwuchromianu potasu. Do 50 ml roztworu dodaje się 1 g jodku potasu, 10 ml kwasu solnego, pozostawia 10 minut w ciemni, po czym odmiareczkuje wydzielony jod 0,1 n roztworem tiosiarczanu sodu wobec skrobi.

Procentową zawartość siarki, oblicza się z wzoru:

$$x = \frac{[a - (b - c) \cdot 0,666] \cdot 0,001603 \cdot 100}{\text{odważka}}$$

a — ilość ml. zużytego 0,1 n roztworu chlorku baru

b — ilość ml zużytego 0,1 n roztworu dwuchromianu potasu

c — ilość ml 0,1 n roztworu tiosiarczanu sodu, zużytego na cały przesącz

X — procentowa zawartość siarki

0,666 — ilość ml 0,1 n roztworu dwuchromianu potasu, odpowiadająca 1 ml 0,1 n roztworu chlorku baru

0,001603 — ilość g siarki, odpowiadająca 1 ml 0,1 n roztworu chlorku baru.

Porównanie opracowanej metody z dotychczas stosowanymi oznaczeniami

Metoda miareczkowa — chromianowa oznaczania siarki w pirykach i wypałkach jest znacznie szybsza od metod wagowych stosowanych obecnie w kontroli produkcji. Oznaczenie metodą miareczkową trwa 1,5 godziny, metodą moką wg Lungego — 5,5 godziny, a przez stapianie z nadtlutkiem sodu — 4 godziny.

Dokładność metody miareczkowej dorównywuje dokładności metody „mokrej”, jak to wynika z tabeli 1.

Tabela 1

Zawartość SO_3 w procentach

L. p.	Teoretyczna	Uzyskana metodą wagową „mokrą”	Uzyskana metodą miareczkową
1.	10,40	10,43	10,37
2.	22,45	22,51	22,39
3.	28,07	28,10	28,04
4.	15,08	15,12	15,04
5.	5,21	5,22	5,20
6.	8,16	8,18	8,12

Błąd względny metody wagowej „mokrej”, jak i metody miareczkowej wynosi około 0,25 %. Przy oznaczaniu siarki w pirykach i wypałkach obu metodami uzyskano wyniki podane w tabeli 2.

Tabela 2

Procentowa zawartość siarki w pirykach i wypałkach

L. p.	Uzyskana metodą miareczkową	Uzyskana metodą wagową
1.	33,95	34,05
2.	34,90	34,98
3.	35,52	35,67
4.	35,00	35,11
5.	39,23	39,30
6.	36,90	37,00
7.	4,96	4,99
8.	5,20	5,21
9.	4,00	4,04

Otrzymano 2.VII.54

Literatura

1. Köszegi, Z. anal. Chemie, **77**, 203 (1929)

Z doświadczeń bilansowania urządzeń do produkcji chemicznej

66.023:657.37

H. Borman i M. Haber

Zadaniem bilansowania urządzeń jest dostosowanie zapotrzebowania tych urządzeń do celów inwestycyjnych na kapitalne remonty, na wymianę urządzeń zniszczonych oraz na potrzeby eksportu — do możliwości ich wykonania w kraju, względnie sprowadzania z zagranicy.

Bilansowanie w skali ogólnopanstwowej maszyn i urządzeń stanowi jeden z najbardziej zasadniczych elementów planowej gospodarki socjalistycznej, zwłaszcza jeśli chodzi o urządzenia o tak bogatym asortymencie, z jakimi mamy do czynienia w przemyśle chemicznym.

Bilansowanie likwiduje anarchię w tej dziedzinie tak charakterystyczną dla gospodarki kapitalistycznej.

Centralna gospodarka urządzeniami do produkcji chemicznej jest nieunikniona w naszej strukturze polityczno-gospodarczej ze względu na to, że procesy i urządzenia chemiczne stosowane są nie tylko w resorcie przemysłu chemicznego. Stosuje je również przemysł koksochemiczny i naftowy, rolno-spożywczy i mięsno-mleczarski, hutnictwo i przemysł materiałów budowlanych, przemysł papierniczy, drzewny, włókienniczy i inne.

W celu przystąpienia do właściwych prac bilansowych, ażeby móc postawić przed zakładami produkcyjnymi, centralnymi zarządami i ministerstwami zadania właściwego i planowego precyzowania swych potrzeb w zakresie technologicznych urządzeń chemicznych, należało przede wszystkim opracować klasyfikację urządzeń.

Zagadnienie klasyfikacji urządzeń do produkcji chemicznej to jedno z najtrudniejszych, jeśli nie najtrudniejsze zadanie, jakie miały do rozwiązania organizacje planujące. Tym trudniejsze, że zarówno u nas, jak i w tak przodującym pod względem technicznym kraju — Związku Radzieckim trwają jeszcze prace nad uporządkowaniem i ujednoliceniem terminologii technicznej, która stanowi przecież podstawę dla opracowania właściwej klasyfikacji.

Istniejąca i stosowana w praktyce terminologia techniczna zawiera jeszcze tak wiele niejasnych określeń, wieloznacznych i obcych językowi polskiemu terminów, że niejednokrotnie utrudnia zrozumienie istoty zagadnienia, wymianę myśli i prowadzi do nieporozumień pomiędzy fachowcami różnych dziedzin, a zwłaszcza między wytwórcami, a więc technologami przemysłu maszynowego, a użytkownikami-technologami przemysłu chemicznego.

W planowaniu i bilansowaniu brak ustalonej terminologii powoduje ogromne kłopoty i szkody, prowadzi niejednokrotnie do błędnych wstępnych ustaleń, wymaga dodatkowych wyjaśnień, korespondencji, zmian w zatwierdzonych wstępnie planach itp.

Prace nad przygotowaniem terminologii techniczno-naukowej w coraz większym stopniu stają się dziedziną specjalną.

Przy Akademii Nauk ZSRR powołana została w r. 1933 specjalna organizacja zwana Komitetem Technicznej Terminologii. Pod kierownictwem tego Komitetu zakłady naukowe wyższych uczelni oraz instytuty opracowują nomenklaturę poszczególnych typów urządzeń technicznych.

Właściwa, oparta na naukowych zasadach, klasyfikacja powinna przede wszystkim odpowiadać następującym warunkom:

1. Stosowany termin winien nie tylko opierać się na trady-

cyjnie przyjętej nazwie, ale powinien odzwierciedlać obiektywny związek pomiędzy danym obiektem technicznym a procesami w nim zachodzącymi oraz towarzyszącymi im zjawiskami.

2. Klasyfikacja musi odpowiadać jednocześnie praktycznym potrzebom wytwórców i użytkowników.

3. Przy opracowywaniu pełnej klasyfikacji należy uwzględnić nie tylko istniejące lub znane obiekty techniczne, ale — w miarę możliwości — przewidzieć urządzenia, które mogą być potrzebne w przyszłości.

Zanim przejdziemy do omówienia stosowanej przez nas tymczasowej, praktycznej klasyfikacji urządzeń do produkcji chemicznej, przyjrzyjmy się wzorcowi nomenklatury opracowanemu przez Akademię Nauk ZSRR dla grupy aparatów do oczyszczania gazów, stanowiącej jedną z zasadniczych grup urządzeń do produkcji chemicznej.

Szczegółowa nomenklatura podana w załączonej tablicy ujmuje również cechy charakteryzujące stan usuwanych gazów, sposób i stopień ich oczyszczania oraz ich działanie.

Tego rodzaju klasyfikacja, aczkolwiek bardzo szczegółowa i naukowo uzasadniona, nie jest jednak wystarczająca dla potrzeb bilansowania. Jak wynika z dalszych naszych rozważań, klasyfikacja powinna być ujęta w grupy i podgrupy obejmujące aparaturę zbliżoną do siebie oraz o podobnej technologii wytwarzania.

Nomenklatura urządzeń do produkcji chemicznej, która ma być podstawą bilansowania, powinna stanowić wspólny język użytkowników i producentów.

Do pierwszego bilansu aparatury chemicznej, próbę sporządzania którego podjęto po raz pierwszy w Polsce w r. 1949, usiłowano ująć pewien całokształt urządzeń potrzebnych do produkcji chemicznej, w pierwszym rzędzie potrzebnych na okres planu 6-letniego.

Jedną z pierwszych prac utworzonej Podkomisji Bilansu Urządzeń Chemicznych było ustalenie nomenklatury aparatury chemicznej koniecznej dla umożliwienia zebrania w formie ujednoliconej zapotrzebowań ze strony odbiorców. Oparta ona była przede wszystkim na danych z okresu przedwojennego i miała raczej charakter pierwszej pracy w zakresie typizacji i normalizacji aparatury chemicznej. Ze względu na duże w niej braki, sporządzony przez podkomisję bilans na r. 1951 sprowadzony został do jednej pozycji pod nazwą „aparatura chemiczna” z rozbiciem tonażowym na kluczowych dostawców i odbiorców. Bilans sporządzony w tej postaci nie posiadał praktycznego znaczenia. Nie miał on bowiem żadnego wpływu na wysokość i asortyment produkcji aparatury, jak również nie ograniczał stale rosnących żądań ze strony odbiorców.

Do sporządzenia bilansu na rok 1952 i 1953 PKPG wyznaczyła Departament Inwestycji MPChem jako jednostkę bilansującą urządzenia do produkcji chemicznej. Nomenklatura aparatury na r. 1952 obejmowała 11 pozycji w następującym składzie:

Maszyny i urządzenia do produkcji chemicznej

1. Urządzenia do magazynowania (ziarniki).
2. Urządzenia do mieszania substancji o małej lepkości.
3. Urządzenia do mieszania substancji o dużej lepkości.
4. Urządzenia do mieszania ciał stałych.

5. Urządzenia do wymiany ciepła.
6. Urządzenia do rozdzielania mechanicznego.
7. Urządzenia do rozdzielania metodami fizycznymi.
8. Urządzenia specjalne.
9. Maszyny i urządzenia do wyrobów z mas plastycznych i gumy.
10. Maszyny i urządzenia dla przemysłu papierniczego.
11. Inne urządzenia do produkcji chemicznej.

Bilans aparatury chemicznej na rok 1953 w etapie wstępnym sporządziło Ministerstwo Przemysłu Chemicznego, Departament Inwestycji przy współudziale przede wszystkim głównego dostawcy tj. Centralnego Zarządu Budowy Maszyn Ciężkich oraz Centralnego Biura Aparatury Chemicznej. Został on sporządzony w oparciu o instrukcję, wzory oraz znacznie rozszerzoną nomenklaturę obejmującą 30 pozycji. Bilans ten został wstępnie zatwierdzony przez PKPG w maju 1952 r., pod warunkiem uzgodnienia szczegółowego asortymentu z wykonawcami.

Ponieważ przedstawiony przez MPChem projekt bilansu ostatecznego na r. 1953 (w ujęciu tonażowym) wysuwał propozycję nierealnego zwiększenia produkcji w ramach Ministerstwa Przemysłu Maszynowego, nie został on przyjęty przez PKPG. Wychodząc z założenia, że bilans w żadnym wypadku nie powinien być opracowywany przez głównego odbiorcę, zlecono to zadanie Departamentowi Maszyn i Departamentowi Przemysłu Chemicznego PKPG.

W r. 1953 Państwowa Komisja Planowania Gospodarczego ustaliła ramową nomenklaturę urządzeń do produkcji chemicznej w następującym układzie:

1. Zbiorniki:
 - a) bezciśnieniowe przelotowe,
 - b) bezciśnieniowe emaliowane,
 - c) ciśnieniowe.
2. Urządzenia mieszalnicze:
 - a) mieszalniki płynów i zawiesin,
 - b) aparaty do lasowania i rozpuszczania,
 - c) mieszalniki bębnowe.
3. Autoklawy:
 - a) do 6 at,
 - b) do 80 at,
 - c) powyżej 80 at.
4. Urządzenia prażalnicze:
 - a) piece piritowe,
 - b) piece wapienne,
 - c) piece obrotowe,
 - d) inne urządzenia do prażenia produktów chemicznych.
5. Urządzenia suszarnicze:
 - a) suszarnie bębnowe,
 - b) suszarnie tunelowe i szafowe,
 - c) suszarnie półkowe,
 - d) suszarnie próżniowe,
 - e) inne urządzenia suszarnicze (wyszczególnić).
6. Wymienniki ciepła, stosowane w cyklach produkcyjnych:
 - a) podgrzewacze gazów i par,
 - b) podgrzewacze płynów,
 - c) chłodnie tarczowe i rurowe,
 - d) węzownice,
 - e) walce chłodnicze,
 - f) inne wymienniki ciepła (wyszczególnić).
7. Skraplacze:
 - a) kondensatory wody, amoniaku i benzolu,
 - b) garnki kondensacyjne,
 - c) skraplacze skrzyniowe,
 - d) skraplacze barometryczne i inne.
8. Urządzenia do oddzielania ciał stałych od cieczy:
 - a) filtry obrotowe,
 - b) filtry ciśnieniowe,
 - c) filtry próżniowe,
 - d) prasy filtracyjne,
 - e) nucze,
 - f) wirówki.
9. Urządzenia do oddzielania ciał stałych i gazów:
 - a) cyklony,
 - b) filtry workowe,
 - c) filtry elektryczne,
 - d) specjalne urządzenia odpylające.
10. Krystalizatory
11. Ekstraktory
12. Urządzenia do absorpcji i adsorpcji gazów:
 - a) skrubery,
 - b) kolumny półkowe,
 - c) kolumny kaskadowe,
 - d) kolumny karbonizacyjne,
 - e) płuczki gazów,
 - f) skrubery ciśnieniowe,
 - g) urządzenia do adsorpcji (wyszczególnić).
13. Aparaty do destylacji i rektyfikacji:
 - a) kolumny rektyfikacyjne,
 - b) kotły destylacyjne,
 - c) kuby rektyfikacyjne,
 - d) kolumny destylacyjne,
 - e) aparaty destylacyjne dla przemysłu sodowego,
 - f) deflegmatory,
 - g) sytniki,
 - h) odbieralniki,
 - i) inne aparaty do destylacji i rafinacji (wyszczególnić).
14. Elektrolizery
15. Urządzenia do dekantacji:
 - a) dekantery ługów i soli,
 - b) osadniki szlamów.
16. Wyparki i warniki:
 - a) michy wyparne,
 - b) panwie koncentracyjne,
 - c) wyparki próżniowe,
 - d) warniki do celulozy i inne,
 - e) aparaty Frederkinga,
 - f) inne urządzenia do odparowania (wyszczególnić).
17. Urządzenia specjalne:
 - a) generatory gazów,
 - b) konwertory,
 - c) dyfuzory,
 - d) reaktory syntezy rurkowe,
 - e) aparaty kontaktowe,
 - f) kotły wulkanizacyjne i impregnacyjne,
 - g) piece destylacyjne,
 - h) inne reaktory specjalne (wyszczególnić).

18. Urządzenia do chemicznej obróbki metali:

- a) płuczkarki — kwaszarki,
- b) bonderki,
- c) urządzenia galwanizacyjne.

Jak widzimy, pojęcie „urządzenia do produkcji chemicznej” wybiega bardzo daleko nie tylko poza resort przemysłu chemicznego, ale i poza klasyczną technologię chemiczną. Wyjaśnimy to na kilku przykładach.

Zbiorniki produkcyjne (gr. 1) stosowane są przecież nie tylko do technologii chemicznej (a więc do procesów zachodzących w przemyśle chemicznym, rolno-spożywczym, włókienniczym, materiałów budowlanych, koksochemicznym, mięsny, mleczarskim itp.), ale również w hutnictwie i przemyśle maszynowym (wytrawialnie, odtłuszczarnie, zbiorniki soli hartowniczych i in.).

Jednakże technologia wytwarzania zbiorników jest jednako dla wszystkich zbiorników bez względu na to, do jakich celów są przeznaczone. Toteż niecelowe byłoby ustalanie potrzeb i możliwości ich zaspakajania w różnych bilansach (jak w przemyśle urządzeń hutniczych, przemysłowo-rolnych, do przerobu minerałów i in.). Niesłuszne byłoby również zaniechanie centralnego bilansowania zbiorników, chociaż technologia ich wytwarzania jest na ogół prosta, a zdolności produkcyjne przekraczają możliwości zaopatrzenia materiałowego. Mimo to bilans zbiorników nie jest bynajmniej bilansem materiałowym — jego głównym celem jest jednak zapewnienie wykonawcom takiej ilości materiałów, jakie przewiduje wykonawstwo w ramach zatwierdzonych potrzeb. Analiza zapotrzebowań bilansowych wpływać tu może w poważnym stopniu na ścisłe przestrzeganie zasad oszczędnej gospodarki stałą.

W zakresie urządzeń prądniczych dotychczasowe bilanse ujęły jedynie te urządzenia, które produkuje przemysł maszynowy (Zakłady im. Szadkowskiego) i chemiczny. Piece piritowe i inne urządzenia prądnicze produkowane są również przez hutnictwo dla potrzeb przemysłu metali nieżelaznych. Zadanie jednostek bilansujących na przyszłość polega na ujęciu we wspólny bilans wszystkich urządzeń prądniczych i postawieniu wniosków odnośnie specjalizacji jednego z zakładów maszynowych w produkcji urządzeń prądniczych. Szczególnie dotkliwy jest jeszcze deficyt zdolności produkcyjnych w asortymencie pieców piritowych.

Zbilansowanie potrzeb i zdolności produkcyjnych w zakresie „urządzeń do oddzielania ciał stałych i gazów” wykazało dobitnie, że wraz z rozwijającym się przemysłem chemicznym wymagane jest zwiększenie produkcji elektrofiltrów zarówno pod względem ilości jak i asortymentu. Zakłady Urządzeń Mechanicznych w Pszczynie podległe Ministerstwu Energetyki produkują wprawdzie bardzo różnorodne elektrofiltry, przeznaczone są one jednak przede wszystkim do urządzeń energetycznych, których potrzeby wzrastają mniej więcej w tym samym stopniu, co potrzeby chemii i hutnictwa.

nie „mokrych” elektrofiltrów jest związane zarówno z cyklem nie „mokrych” elektrofiltrów jest związane zarówno z cyklem produkcyjnym (kwas siarkowy), jak i ze zdrowotnością mieszkańców miast i osiedli przemysłowych (włókna sztuczne), uruchomienie dodatkowej produkcji elektrofiltrów staje się zagadnieniem palącym. Słuszne wydaje się rozpatrzenie możliwości produkcji elektrofiltrów dla przemysłu chemicznego w zakładach maszynowych podległych Ministerstwu Przemysłu Chemicznego.

W aparatach do destylacji i rektyfikacji udział przemysłu chemicznego jest stosunkowo mniejszy niż w innych asortymentach. Szczególnie przemysł koksochemiczny odczuwa brak

kolumn żeliwnych. Poważnym odbiorcą urządzeń destylacyjnych jest przemysł naftowy. Toteż w ostatnim roku planu 6-letniego i w przyszłym planie 5-letnim przewidywane jest zwiększenie produkcji aparatów do destylacji, rektyfikacji i rafinacji zgodnie z potrzebami zgłoszonymi przez bilans.

Bilans na r. 1954 został sporządzony przez Państwową Komisję Planowania Gospodarczego, Departament Bilansów Maszyn.

Stronę przychodową bilansu stanowiły zgłoszone przez przemysł maszynowy i terenowy zdolności produkcyjne w ilościach i asortymentach. Do strony przychodowej, aczkolwiek tylko formalnie ze względu na trudności organizacyjne, włączono również urządzenia produkowane przez zakłady podległe Centralnemu Zarządowi Budowy Zakładów Chemicznych oraz wielkie warsztaty syntezy chemicznej. Najpoważniejsze możliwości produkcyjne i to w najszerszym asortymencie (a właściwie w pełnej nomenklaturze) zgłosił Centralny Zarząd Budowy Maszyn Ciężkich. Podległe C. Z. B. M. C. zakłady im. Szadkowskiego, Nysa, Swidnica i Mikołów a w dużej mierze i „Zgoda” są bardzo dobrze przygotowane do produkcji aparatury chemicznej, mają już wieloletnie tradycje i w zasadzie (za wyjątkiem „Zgody”) mogłyby w przyszłości zastąpić się na wyłączną produkcję aparatury chemicznej. Szczególne możliwości produkcyjne pod względem asortymentu posiadają Zakłady Budowy Maszyn i Aparatury im. Szadkowskiego w Krakowie.

Projektowaniem tych urządzeń, bardzo często wytwarzanych w pojedynczych sztukach lub w małych seriach, zajmuje się kilkanaście biur projektowych i konstrukcyjnych. Są to „Biprochem”, Centralne Biuro Aparatury Chemicznej, „Koksoprojekt”, Biuro Projektów Przemysłu Naftowego i Węglowego, B. P. Przemysłu Rolnego i Spożywczego i inne.

Toteż we wnioskach wynikających z bilansu na r. 1953 Departament Bilansów Maszyn wysunął zagadnienie powołania Centralnego Zarządu Przemysłu Aparatury Chemicznej podległego Ministerstwu Przemysłu Maszynowego. W skład tego C. Z. weszłyby oczywiście również i zakłady maszynowe podległe M. P. Chemicznego. Odpowiednio rozbudowane przy tym C. Z. Biuro Studiów oraz biura projektowo-konstrukcyjne przy zakładach przyczyniłyby się niewątpliwie do uporządkowania problemu dokumentacji i typizacji urządzeń.

Poważną przeszkodą dla sporządzających zapotrzebowania i dla projektantów jest brak katalogu aparatury chemicznej. Sprawa ta nie znalazła dotąd jeszcze ostatecznego rozwiązania, mimo licznych konferencji. Plan katalogu jest już w zasadzie opracowany, wyznaczeni są autorzy poszczególnych działów. Zasady wykonania nie zostały jeszcze ostatecznie ustalone i decyzję w tej sprawie podejmie w najbliższym czasie Ministerstwo Przemysłu Chemicznego.

Na podstawie zapotrzebowań złożonych przez zamawiających (strona rozchodowa) i zatwierdzonych planów produkcyjnych zakładów produkujących aparaturę (strona przychodowa) Departament Bilansów Maszyn PKPG sporządza projekt centralnego bilansu.

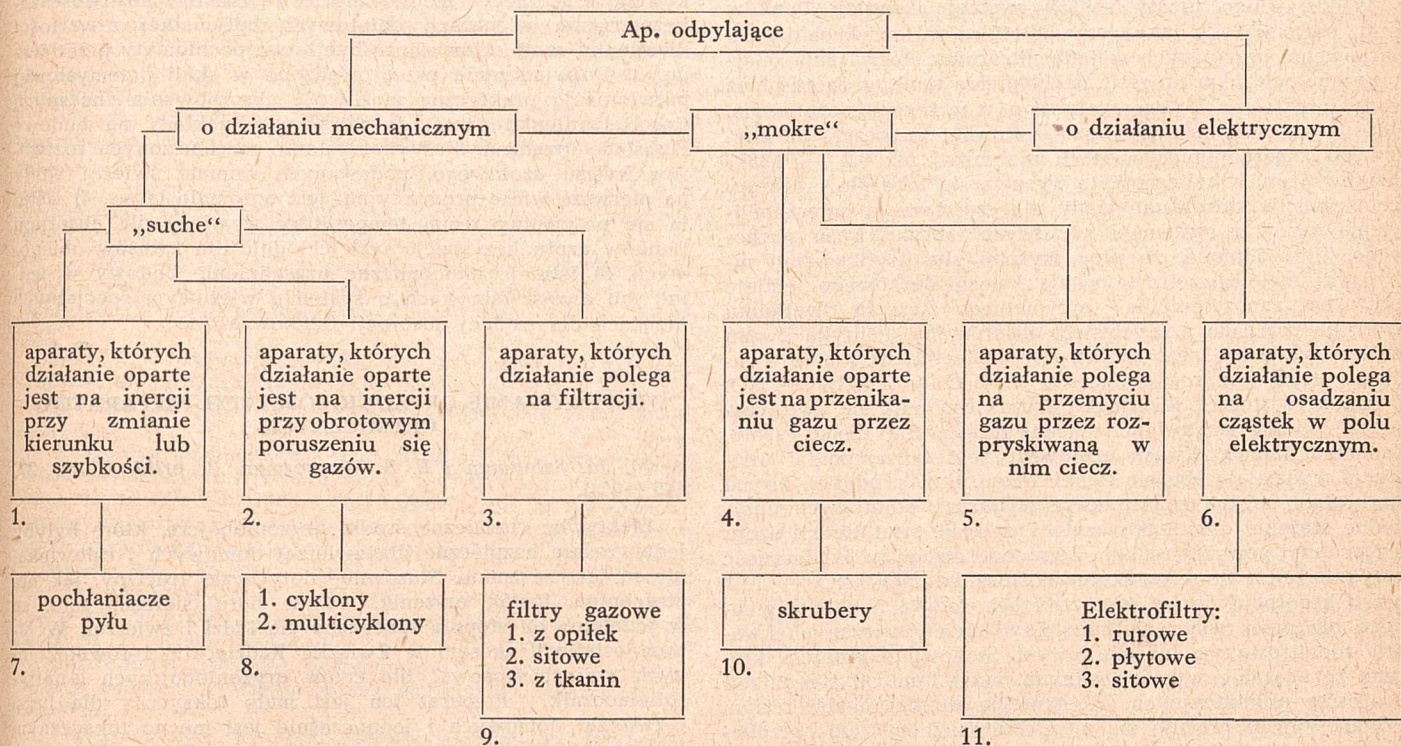
Przed przedstawieniem bilansu aparatury do zatwierdzenia Przewodniczącemu PKPG, Departament Bilansów kontroluje, czy zgłoszone zapotrzebowania mieszczą się w maszynowych nakładach inwestycyjnych i planowanych limitach finansowych. Na tym etapie następuje ostateczne uzgodnienie z Departamentem Inwestycji Ministerstwa.

Po zatwierdzeniu przez Przewodniczącego PKPG, Departament Bilansu Maszyn opracowuje w porozumieniu z zainteresowanymi ministerstwami harmonogramy dostaw i przystępuje do kontroli realizacji bilansowych przydziałów.

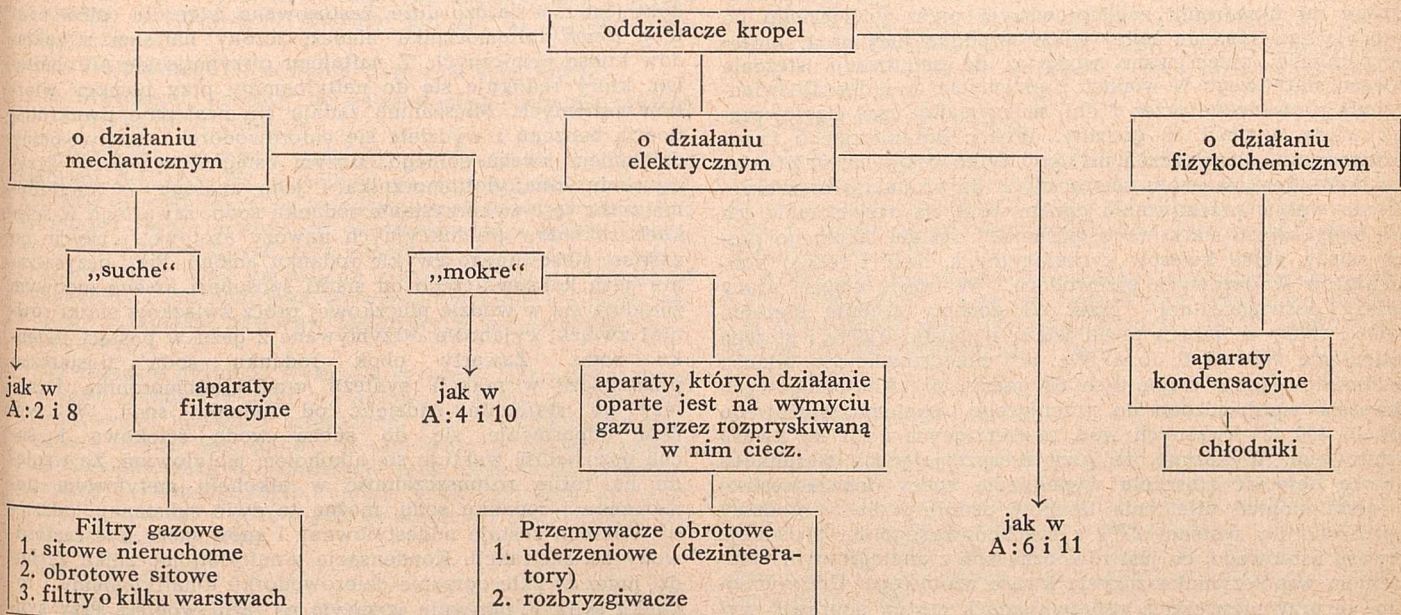
Klasyfikacja aparatów do czyszczenia gazów

(wg. Akademii Nauk Z. S. R. R.)

A. Aparaty dla usuwania zanieczyszczeń stałych



B. Aparaty dla usuwania zanieczyszczeń ciekłych



Ze świata

O CZĘŚCIOWYM UNIESZKODLIWIANIU GAZÓW
NITROZOWYCH W FABRYKACH KWASU SIARKOWEGOA. W. Sokolski *Chim. Prom.*, (1954), nr 2,26

Przedstawiono prosty sposób wodnej absorpcji tlenków azotu powstających jako gazy odlotowe w fabrykach kwasu siarkowego, pracujących metodą nitrozową. Rozważania oparto na analogicznym procesie pochłaniania tlenków azotu przez wodę i roztwory kwasu azotowego w przemyśle azotowym. Odpadkowe gazy fabryk kwasu azotowego zawierają po końcowych absorpcyjnych wieżach nie mniej niż 0,2 — 0,25% tlenków azotu. Okoliczność tę wysuwa się jako główny argument przeciw stosowaniu wody dla częściowego unieszkodliwiania gazów z systemów wieżowych fabryk kwasu siarkowego. Udowodniono, że przy wysoko zintensyfikowanej nitrozowej metodzie otrzymywania kwasu siarkowego istnieje możliwość zabezpieczenia optymalnego stężenia dwutlenku azotu po przejściu przez system absorpcyjny. Fabryka kwasu siarkowego traci kwas azotowy w postaci tlenku, albo dwutlenku azotu wg reakcji: $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$. Z trzech cząsteczek dwutlenku azotu otrzymuje się dwie cząsteczki kwasu azotowego i jedną cząsteczkę tlenku azotu. Zadaniem fabryki kwasu azotowego jest uchwycenie i utlenienie wydzielającego się tlenku azotu. Przy produkcji kwasu siarkowego można zabezpieczyć w gazach odlotowych optymalne stężenie dwutlenku azotu i uniknąć strat tlenku azotu wg podanej powyżej reakcji. Zwrócono uwagę na konieczność przygotowania tlenków azotu w stosunku $\text{NO}_2:\text{NO} = 1:1$ przed absorpcją gazów w roztworach sody i mleka wapiennego lub przez włączenie specjalnych wież, zraszanych kwasem zdenitrowanym lub siarkowym. Stanowi to problem, którego rozwiązanie wymaga automatyzacji kontroli i regulacji procesów produkcyjnych. W istniejących warunkach reżimu produkcyjnego pracuje się z „niedotlenieniem” lub „przetlenieniem”. W ostatnim wypadku gazy przy wyjściu z wieży końcowej fabryki kwasu siarkowego mogą zawierać 0,15 — 0,25% dwutlenku azotu. Wg danych przemysłu azotowego (I. D. Fotinicz — Produkcja kwasu azotowego, Goschimizdat 1950, str. 57) można zaabsorbować w wodnych roztworach kwasu azotowego do 86% dwutlenku azotu przy jego stężeniu w gazach 0,1%. Udowodniono więc, że można liczyć na znaczny efekt wodnej absorpcji tlenków azotu w fabrykach kwasu siarkowego. Przedstawiono wyniki doświadczeń na skalę techniczną z wodną adsorpcją gazów nitrozowych wykonanych w Niewskiej Fabryce w r. 1953. Prace przeprowadzono na urządzeniu zaadaptowanym przez podłączenie do pracującego systemu byłej wieży produkcyjnej nr 1, której wypełnienie przemawiano wodą aż do stabilizacji stężenia kwasu siarkowego w wodach z przemycia do 1,5%. Doświadczenia prowadzone przez 7 dni; maksymalny czas ciągłej pracy wieży wynosił 53 godziny. Wobec ograniczonego czasu prowadzenia doświadczeń ustalono tylko osiągalne w praktyce ilości tlenków azotu zwracanych do produkcji oraz określono: wpływ przemawiania gazów wodą na oczyszczanie ich od mgły kwasu siarkowego, parametry reżimu cieplnego pracy wieży, skład kwasów cyrkulacyjnych, ilość i rodzaj kondensatów w gazowych przewodach. W czasie ciągłej pracy wieży doświadczalnej przez 53 godziny średnie stężenie $\text{NO} + \text{NO}_2$ w gazach przed wieżą wynosiło 0,27% i stopień utlenienia NO od 0 do 57,8%. Wg przedstawionego bilansu materiałowego w ciągu tych 53 godzin z cyklu obiegowych kwasów wprowadzono do pracującego systemu wieżowego około 450 m³ kwaśnych wód, zawierających 6121 kg kwasu azotowego. Wykazano, że przy niesprzyjających warunkach (niska objętość zraszania wypełnienia wieży doświadczalnej i niski stopień utlenienia tlenków azotu) przez 53 godziny zwrócono do systemu 27% z rozchodowanego na produkcję kwasu azotowego, co jest równoznaczne z analogicznym obniżeniem współczynnika zużycia kwasu azotowego. Udowodniono, że przy niewielkich usprawnieniach można poprawić wyniki i obniżyć zużycie kwasu azotowego na 1 tonę kwasu siarkowego do 30 — 40%. Zastosowanie wodnej absorpcji tlenków azotu pozwala współczesnej fabryce kwasu siarkowego pracującej metodą nitrozową zaoszczędzić powyżej

1 000 ton kwasu azotowego na rok, przez co obniża się w poważnym stopniu koszty własne produkcji; jednocześnie osiąga się poprawę stanu sanitarnego w okolicach fabryki. Wyprowadzono następujące wnioski: 1) W fabrykach kwasu siarkowego pracujących metodą nitrozową istnieje możliwość zabezpieczenia w gazach odlotowych optymalnej zawartości dwutlenku azotu, który może być łatwo pochłonięty przez wodę. 2) Doświadczenia przeprowadzone w skali przemysłowej potwierdzają praktyczną możliwość absorbowania znacznych ilości dwutlenku azotu, co równoważy nakłady na budowę i obsługę urządzeń. 3) Wykorzystanie rozcieńczonych roztworów kwasu azotowego, podawanych zamiast świeżej wody na pierwszą wieżę produkcyjną, jest ogromnie łatwe. 4) Ustala się optymalny reżim temperatury w wieży dla absorpcji tlenków azotu bez specjalnych chłodziń dla kwasów obiegowych. 5) Istnieje ekonomiczne uzasadnienie budowy w jednej lub dwóch fabrykach o systemie wieżowym specjalnych urządzeń dla wodnej absorpcji tlenków azotu.

T. L.

OTRZYMYWANIE GRYZIONIÓBÓJCZYCH PREPARATÓW
CHEMICZNYCHM. Ja. Szlakman i E. S. Wasserman, *Ž. prikl. Chim.*, 27, 445 (1954).

Efektywne chemiczne środki gryzoniobójcze, które byłyby jednocześnie bezpieczne dla zwierząt domowych i człowieka, nie są jeszcze znane. Stosowane dotychczas trucizny, jak np. strychnina, fosfor, arsenik, węglan baru, siarczan talu, są w jednakowym stopniu toksyczne dla ludzi i zwierząt. W latach ostatnich zaczęto w Związku Radzieckim i również innych krajach stosować dla celów gryzoniobójczych α -naftylotiomocznik. Preparat ten jest mało toksyczny dla ludzi i zwierząt domowych i jednocześnie jest mocno toksycznym selektywnym środkiem gryzoniobójczym. Znany i zbadany pod względem biologicznym jest również analog powyższego preparatu — fenylotiomocznik, który jest specjalnie toksyczny dla gryzoni polnych. Cena powyższego preparatu jest jednak jeszcze dosyć wysoka. Celem pracy niniejszej było udoskonalenie metod syntezy powyższych preparatów celem szerszego ich zastosowania. α -naftylotiomocznik otrzymywany jest przez kondensację chlorowodoru α -naftylloaminy z rodankiem amonu w temperaturze 100°. Ponieważ chlorowodorek α -naftylloaminy jest ważnym produktem pośrednim w przemyśle barwnikarskim i zapotrzebowanie na ten produkt jest tam bardzo duże, zastosowano więc dla celów syntezy α -naftylotiomocznika nieoczyszczony naftalen z zakładów koksochemicznych. Z naftalenu otrzymuje się nitronaftalen, który redukuje się do naftylloaminy przy pomocy wiórków żeliwnych. Mieszaninę zadaje się następnie dwukrotną ilością benzenu i wydziela się chlorowodorek α -naftylloaminy działaniem kwasu solnego. Dużym osiągnięciem przy otrzymywaniu α -naftylotiomocznika i jego analogu — fenylotiomocznika jest wykorzystanie rodanku sodu, zawartego w ściekach zakładów produkcyjnych nawozy azotowe, i użycie go zamiast stosowanego zwykle rodanku amonu. Przy oczyszczaniu gazu koksowniczego od siarki sposobem arseno-sodowym znajdują się w wodzie płuczkowej prócz związków siarki również związki cyjanowe otrzymywane z gazu w postaci rodanku sodu. Zawarty obok rodanku sodu tiociarczan przeszkadza w reakcji syntezy α -naftylotiomocznika i należy go starannie oddzielić od rodanku sodu. W tym celu odparowuje się do sucha wodę ściekową i suchą pozostałość traktuje się alkoholem metylowym. Ze względu na różną rozpuszczalność w alkoholu metylowym tiociarczanu i rodanku sodu, można te dwie substancje oddzielić. Alkohol zostaje oddestylowany i znów może być zastosowany do ekstrakcji. Kondensacja α -naftylotiomocznika zachodzi przez zwykłe ogrzanie chlorowodoru α -naftylloaminy i rodanku sodu w naczyniu wrzącym na łaźni wodnej. Przy syntezie fenylotiomocznika postępuje się w sposób analogiczny, przy czym zamiast chlorowodoru α -naftylloaminy stosuje się chlorowodorek aniliny, który jest dostępnym artykułem handlowym.

Kronika

KONFERENCJA NAUKOWO-TECHNICZNA
„NAWOZY SZTUCZNE”

W dniach 22 — 23 czerwca 1954 r. odbyła się w Domu Techniki w Warszawie Konferencja Naukowo-Techniczna poświęcona produkcji i stosowaniu nawozów sztucznych.

Konferencja ta została zorganizowana przez Ministerstwo Przemysłu Chemicznego, Ministerstwo Rolnictwa oraz Stowarzyszenia: Nauk. Techn. Inż. i Techn. Przem. Chemicznego, i Rolnictwa.

Naradę przygotował Komitet Organizacyjny w składzie: członkowie honorowi: wicemin. Kowalski i wicemin. Rzenkowski; Komitet roboczy: przewodniczący Prof. dr Górski, mgr inż. A. Paśś, mgr inż. Radliński i mgr inż. Gawęcka; jako członkowie weszli najwybitniejsi przedstawiciele przemysłu chemicznego, rolnictwa i nauki.

Konferencję zagałę zastępca przewodniczącego PKKG Min. Wang. Prof. dr Górski wygłosił referat wstępny. Dyskusję podsumował Minister Przemysłu Chemicznego inż. B. Rumiński.

Referaty i dyskusja poświęcone były zadaniom rolnictwa i przemysłu chemicznego w okresie ostatniej fazy planu 6-letniego oraz perspektywom następnego 5-letniego planu gospodarczego.

Zasadniczym momentem w dyskusji było zwrócenie uwagi przez przedstawicieli świata nauki i najpoważniejszych znawców chemii rolnej na konieczność właściwego użytkowania nawozów sztucznych, tj. stosowania ich w ilościach i asortymentach ściśle odpowiadających danym cechom i typowi gleby. Uchwała Prez. Rządu w sprawie zbadania potrzeb nawozowych i zasobności gleb w składniki mineralne stanowi zwrotny punkt w pracy naszego rolnictwa. Organizacja stacji rolniczych ze ściśle określonym programem działania pozwoli zrealizować w praktyce poradnictwo nawozowe dla gospodarstw rolnych w większym niż dotychczas zakresie (prof. Górski).

Przedstawiciele wyższych uczelni (Kuryłowicz, Niklewski, Kwinihidze) wyrazili zgodny pogląd co do zmienności zapotrzebowania pokarmowego gleb i związanej z tym konieczności planowania zużycia nawozów nie tylko przez służby agrotechniczne, ale i przez gleboznawców.

Wyrazem pogłębienia współpracy chemii z rolnictwem był wysunięty przez wielu dyskutantów dezyderat przyspieszenia i prowadzenia w szerszym niż dotychczas zakresie badań chemiczno-rolniczych, związanych z wprowadzeniem do praktyki rolniczej nowych asortymentów nawozów sztucznych, względnie zmodernizowanych starych.

Konferencja wykazała, że rolnictwo nasze wyszło z okresu zacofania; zasadniczymi cechami postępu są postanowienia w zakresie:

1. racjonalnego stosowania nawozów sztucznych,
2. stworzenia podstaw do naukowego planowania zużycia nawozów sztucznych.

Poważnym sukcesem narady jest zespolenie wysiłków zarówno rolników jak chemików na odcinku znalezienia jak najbardziej wydajnych, a jednocześnie najtańszych nawozów sztucznych oraz dążenie do wyeliminowania nieekonomicznych i nie opłacalnych technologicznie procesów produkcji tych nawozów. Przy omawianiu kosztów własnych produkcji i zagadnienia ich obniżenia wytyczno wyraźnie kierunek rozwojowy przemysłu nawozów fosforowych w oparciu o krajowe surowce.

W zasadzie dyskusja wykazała słuszność nakreślonej przez przemysł chemiczny linii rozwojowej produkcji azotowych i fosforowych nawozów sztucznych; przy uwzględnieniu prowadzonych już, względnie zainicjowanych przez przemysł i udokumentowanych, inwestycji oraz przesłanek technologicznych i ekonomicznych, należy uznać przyjęty kierunek produkcji nawozów sztucznych za słuszny i pokrywający się z potrzebami rolnictwa.

Nawozy azotowe

Dyskusja wykazała, że głównym czynnikiem, zwiększającym plony w rolnictwie jest obecnie azot.

W stosunkowo małym stopniu omówiona została sprawa całego zakresu asortymentów nawozów azotowych, wypowiedzi skoncentrowały się słusznie na zagadnieniu saletry amonowej i saletrazaku.

Chemicy reprezentowali stanowisko, że saletrazak jest postacią saletry amonowej, której produkcja jest prosta i tania, ale stosowanie trudne z uwagi na higroskopijność i wybuchowość.

Różnicę zdań w dyskusji wywołało określenie, czy saletrazak jest nawozem pogłównym i przedsięwnym, czy tylko przedsięwnym. Ten ostatni pogląd reprezentowali rolnicy uznający za nawóz pogłówny jedynie azotan amonowy.

Przemysł chemiczny przyjął jako kierunek techniczny rozwijanie produkcji saletrazaku w ZPA Kędzierzyn poprzez produkcję saletry amonowej. Straty w amoniaku powstające przy stosowaniu saletrazaku dyskwalifikują, zdaniem niektórych rolników, nawóz ten jako pogłówny.

Z drugiej strony przyjęcie przez rolnictwo saletry amonowej jest również problematyczne z uwagi na konieczność codziennego odbierania produkcji (co wymaga odpowiednich magazynów) oraz przeprowadzenia instruktażu użytkownikom.

Dyskusja udowodniła, że rozwiązanie problemu leży w następujących założeniach:

1. Przyjęcie przez rolnictwo produkcji saletrazaku o zawartości 25 — 26% N_2 , który będzie dawał straty maksimum 4% azotu. (Straty w NH_3 — 7 — 8%) — wniosek prof. Bireckiej.

Ponieważ saletrazaku, jako nawozu pogłównego (głównie pod uprawę żyta) potrzeba będzie 40%, a przedsięwnego — 60%, przemysł chemiczny przestawi tylko około połowę swojej produkcji na saletrazak o zawartości 25 — 26% N_2 .

2. Intensywne prowadzenie poszukiwań metody pozwalającej na zastąpienie dodatku węglanu wapnia do saletry amonowej przy produkcji saletrazaku przez inny wypełniacz, który by eliminował powstawanie tlenków magnezu i wapnia, a więc i straty azotu.

3. Poczynienie wszelkich niezbędnych przygotowań przez rolnictwo oraz badań i inwestycji przez przemysł chemiczny dla wprowadzenia saletry amonowej bez wypełniaczy w charakterze nawozu sztucznego.

Dyskusja wykazała, że w zakresie produkcji innych asortymentów nawozów azotowych należy:

- a) Kontynuować prace nad granulacją azotniaku, który jest nawozem dobrym i szeroko stosowanym np. w Kanałach i NRD.
- b) Przyjąć za nieodzowne utrzymanie produkcji siarczanu amonu przy jednoczesnym rozszerzaniu stosowania wody amoniakalnej zamiast amoniaku sprężonego, który wymaga zbiorników ze stali i jest trudniejszy do wprowadzenia do gleby.
- c) Prowadzić intensywne prace nad określeniem postaci mocznika (krystaliczna czy higroskopijna) jako samodzielnego nawozu, względnie jako dodatku do innych nawozów.

Nawozy fosforowe

Dyskusja udowodniła, że podstawowym asortymentem w produkcji nawozów fosforowych pozostanie superfosfat, którego produkcja rozwija się w dwójnasób w okresie do r. 1960 z uwagi na poważne możliwości rozwojowe przemysłu kwasu siarkowego.

Tendencją zasadniczą przemysłu superfosfatowego winno być przestawienie się w jak najwyższym stopniu na produkcję superfosfatu granulowanego, którego jakość należy określić w sposób następujący:

75 — 80% granulek	o ϕ 2 — 4 m/m
maksimum 20% „	o ϕ 1 — 5 m/m

Zagadnienie zmniejszenia ilości pyłu w superfosfacie granulowanym winno być w dalszym ciągu przedmiotem badań rolnictwa, a w szczególności Instytutu Mechanizacji Rolnictwa. W zakresie produkcji supertomasyny przemysł chemiczny powinien w jaknajkrótszym czasie poprawić jej granulację oraz wyeliminować dodawanie piasku przez wprowadzenie krajowych fosforytów.

Najpoważniejsze zadania czekają przemysł na odcinku racjonalnego i maksymalnego wykorzystania krajowych fosforytów. W tym celu przewiduje się utrzymanie produkcji mączki fosforytowej a nawet rozszerzenie tej produkcji oraz usprawnienie transportu.

Najpoważniejszy przyrost produkcji nawozów fosforowych oczekiwany jest z uruchomienia nowej produkcji tzw. termofosfatów magnezowych topionych opartych na krajowych fosforach.

Przemysł planuje dostarczenie jeszcze w r. 1954 dużej partii tego nawozu o zawartości 11% P_2O_5 z fosforatów krajowych oraz o zawartości 14% P_2O_5 i wyżej z fosforatów krajowych wzbogaconych apatytami.

Zagadnienie produkcji precipitatu zostało w dyskusji ujęte prawidłowo. Nawóz ten można porównać z superfosfatem; wyższość precipitatu stanowi mniejsza zawartość fluoru. Zgodnie ze zdaniem zakładów w Tarnowie i rolnictwa, należy prowadzić dalej prace nad usprawnieniem procesu otrzymywania precipitatu i zmniejszenia kosztów wytwarzania choćby przez otrzymywanie dodatkowo przy produkcji precipitatu krzemofluorku sodu, pierwiastków ziem rzadkich itp. Jako wytyczną do pracy IKS i NF rolnictwo w dyskusji wysunęło słuszny dezyderat prowadzenia intensywnych badań nad otrzymywaniem kwasu fosforowego i podwójnego superfosfatu z krajowych fosforatów.

Z innych prac, które winny znaleźć się w programie badań naukowych instytutów przemysłu chemicznego dyskutanci wymienili otrzymywanie nawozów azotowo-fosforowych z krajowych surowców metodą Odda-Lenna i metodą Lonza.

Prof. Bobrownicki wysunął słuszny wniosek uruchomienia przez rolnictwo badań nad stosowaniem metafosforanu wapnia z krajowych fosforatów.

Mikronawozy

Dyskusja nad tym działem nawozów wykazała, że należy podjąć pierwsze próby określenia zapotrzebowania na mikronawozy, chociaż nie będzie ona z całą pewnością ścisłą.

Stwierdzono, że jest rzeczą nieodzowną, by badania chemiczno-rolnicze zarówno nad zawartością tych elementów w roślinach jak i wpływem działania dostępnych już dla rolnictwa związków chemicznych były prowadzone w sposób bardziej energiczny. Określono (prof. Maksimow) na jakich glebach poszczególne z będących do dyspozycji związków powinny być stosowane (koncentraty Cu 4 — 5%, odpady z pieców martenowskich, związki boru).

Wapno nawozowe

Stwierdzono, że gleby nasze są na ogół bardzo poważnie niedowapnowane i rolnictwo nie stosuje wapnowania gleby w stopniu wystarczającym.

Najpoważniejsze wnioski z dyskusji nad tym zagadnieniem można ująć w sposób następujący:

- Prowadzić w stopniu bardzo intensywnym doświadczenia z wapnowaniem w celu zdobycia wyników z prób polowych, szczególnie na glebach lekkich.
- Powiązać badania Instytutu Geologicznego z badaniami gleboznawczymi.
- Wzmocnić kontrolę produkcji, jakości oraz dostaw nawozów wapiennych.
- Prowadzić badania i określić lokalizację wapna łąkowego.
- Zaplanować rozmieszczenie (zgodnie z potrzebami terenu) i zrealizować centralizację zakładów wytwórczych wapna palonego i mielarni $CaCO_3$.
- Zobowiązać Min. Przem. Mat. Budowlanych do maksymalnego zwiększenia produkcji, uwzględnienia w planach koniecznych inwestycji oraz realizacji dostaw tlenku wapnia w okresie od wiosny do jesieni.
- Prowadzić przez rolnictwo badania wapnowania gleb z dodatkiem żużla wielkopieczowego.
- Rozstrzygnąć zagadnienie utylizacji w rolnictwie wapna posodowego.

Nawozy potasowe

Wobec poważnego braku potasu w naszych glebach i konieczności stworzenia podstaw rozwoju przemysłu nawozowego narada przyjęła wnioski następujące:

- Wzmocnić badania geologiczne złóż potasowych już odkrytych i prowadzić dalej prace poszukiwawcze.
- Stwierdzić wartość eksploatacyjną odkrytych złóż oraz przygotować dokumentację i organizację przyszłych prac górniczych i przeróbki technologicznej złóż.

Nawozy organiczne

Narada uznała za słuszne prowadzenie intensywnie dokumentacji złóż torfu i dążenie do produkcji nawozów organicznych z torfu dla celów doświadczalnych.

Konferencja wykazała, że przemysł chemiczny i rolnictwo, a w szczególności instytuty: Syntezy Chemicznej oraz Kwasu Siarkowego i Nawozów Fosforowych, a także placówki Naukowo-Badawcze Ministerstwa Rolnictwa i wyższe uczelnie mają poważne zadania na odcinku prowadzenia badań dotyczących aktualnej problematyki nawozowej i realizacji kierunków rozwojowych nakreślonych przez II Zjazd PZPR.

T. L.

Listy do Redakcji

W przytoczonej w nr 5 „Przemysłu Chemicznego” tematyce na rok bieżący znajduje się temat „Analiza krytyczna oznaczania P_2O_5 w nawozach fosforowych”. W tej sprawie proszę o umieszczenie następujących uwag:

Norma PN/C-87019 między innymi ustala metodę oznaczania tzw. P_2O_5 przyswajalnego. Opis metody powinien zapewnić pełną porównywalność wyników tego oznaczenia uzyskiwanych zarówno na tych samych próbkach w różnych laboratoriach, jak i uzyskiwanych na różnych materiałach nawozowych. Norma musi z tego powodu jednoznacznie ustalić wszystkie parametry mające wpływ na wynik ostateczny oznaczenia, niezależnie od wpływu stopnia rozkładu surowca apatytowego. Jednak norma PN/C-87019 nie ustala wszystkich parametrów, co może utrudnić porównywanie wyników, zwłaszcza dla różnych materiałów nawozowych, których rozmaitość jest dość wielka. Do tych nieustalonych parametrów należą:

1. Rozdrobnienie próbki. W tej sprawie w „Przemysle Chemicznym” ukazał się w r. ub. artykuł poświęcony temu zagadnieniu. W Polsce powszechnie uznaje się za „normalne” w tym wypadku rozdrobnienie odpowiadające sytuacji 4900 oczek/cm², fakt ten powinna norma potwierdzić.
2. Norma ustala ilość obrotów mieszalnika w czasie ekstrakcji na 35 do 40 na min. Określenie takie, które ma zagwarantować nieprzekraczanie wartości obrotów warunkują-

cych unoszenie się cząsteczek próbki w rozpuszczalniku i mieszanie się całej zawiesiny, jest bez podania promienia obrotu lub znormalizowania całego aparatu mieszalnikowego pozbawione sensu.

3. Odczyn roztworu ekstrakcyjnego zależy nie tylko od ilości rozpuszczonego w wodzie kwasu cytrynowego, nie dość zresztą precyzyjnie określonej (przecież kwas naważany zawiera bardzo zmienne ilości wody higroskopijnej, a sam roztwór podlega w bardzo silnym stopniu procesom starzenia, poza tym 2% odpowiada nie 20 g/litr lecz 20,144 g kwasu/litr), lecz także od alkaliczności samej próbki. Metoda musi uwzględnić fakt wprowadzenia w technologię nawozów fosforowych produktów o szerokiej skali kwasowości. Najprawdopodobniej próbki należałoby przed pomiarem zobojętnić.
4. Stosunek wagowy próbki do rozpuszczalnika ustalono jako równy 1:100. W rzeczywistości na stosunek ten wpływa także odsetek substancji balastowych zawartych w nawozie. Wysoka zawartość balastów rozcieńcza próbkę, wykładnik stosunku maleje, wyniki stają się przesadnie i łudząco korzystne. Stosunek rozpuszczalnika powinien być zatem odnoszony nie do naważki nawozu, lecz naważki P_2O_5 całkowitego.

M. Kwiatkowski

I. CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA

309 W 539.169:547.214.02:547.313.4.02 25-9,54

Niejman M. B., Fieklisow G. I. (Inst. Chim. Fiziki AN SSSR): **Synteza 1-C¹⁴-butenu i 1-C¹⁴-butanu**, „Sintez 1-C¹⁴-butiena i 1-C¹⁴-butana.” Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. chim. Nauk, Nr 6, list.—grud. 53, s. 1129; B 5, 2, 5 str., 2 rys., 1 wyk. 1 tabl., 9 poz. bibl. — Przeprowadzono syntezę 1-C¹⁴-butenu, a z niego przez uwodornienie w obecności katalizatora (Ni), otrzymano 1-C¹⁴-butan. Podano szczegółowo opis, preparatykę oraz schematy aparatur.

310 W 542.951:542.973:547.532.09 25-9,54

Topczijew A. W., Bogomołowa N. F.: **Katalityczne własności czterofluorku krzemu. Alkilowanie benzenu alkoholami w wysokich temperaturach i ciśnieniach**. „Kataliticheskie swójstwa czetyriochfloristowo kriemnja. Alkilirovanje bienzola spirtami pri vysokich tiempieraturach i dawlenjach.” Dokl. Akad. Nauk SSSR, t. 88, Nr 4, luty 53, s. 691; B 5, 2 str., 2 wyk., 1 tabl., 3 poz., bibl. — Prowadzono badania nad alkilowaniem benzenu alkoholami: metylowym, etylowym, izopropylowym, izobutyłowym i izoamylowym, w obecności czterofluorku krzemu jako katalizatora. Reakcje prowadzono w różnych temperaturach, od pokojowej do 300°C, pod ciśnieniami od atmosferycznego do 2760 atm. Wyniki ujęto w tabele i wykresy.

311 W 665.581.095.217 25-9,54

Honikberg M. G., Gawriłowa B. A., Kasansky (Moskwa): **Reakcje chemiczne prowadzone pod bardzo wysokimi ciśnieniami. I. Izomeryzacja n-heksanu w obecności chlorku glinu**. „Chemische Reaktionen unter sehr hohen Drucken. I. Isomerisierung von n-Hexan in Gegenwart von Aluminiumchlorid.” Chem. Techn., t. 5, Nr 8, sier. 53, s. 445; A 4, 1 str., 2 tabl., 1 poz. bibl. — Przeprowadzono badania, które doprowadziły do następujących wniosków: 1) pod ciśnieniem wodoru ok. 70—90 atm. izomeryzacja n-heksanu następuje bez krakowania, 2) zwiększenie ilości chlorku glinu przyspiesza znacznie izomeryzację, 3) dodatek małych ilości benzenu pozwala obniżyć ciśnienie wodoru (do 35 atm.), 4) wzrost ciśnienia wodoru obniża silnie szybkość izomeryzacji, 5) 2,2-dwumetylobutan tworzy się początkowo w małych ilościach, później jednak ilość jego wzrasta kosztem 2-metylopentanu.

312 W 542.973 25-9,54

Friedlin Ł. Ch., Rudniewa K. G. (Institut Organ. Chimji AN. SSSR): **Trwałość szkielestowego niklowego katalizatora przy podwyższonej temperaturze**. „Ustojcziwost' skielestnowo nikielowowo katalizatora pri powyszennoj tiempieraturie.” Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. chim. Nauk, Nr 6, list.—grud. 53, s. 1111; B 5, 4, str., 4 wyk. 2 tabl., 9 poz. bibl. Badano termiczną dezaktywację szkielestowego niklowego katalizatora w strumieniu azotu i pod próżnią. Stwierdzono, że katalizator nie traci aktywności po 2-godzinnyim ogrzewaniu w strumieniu azotu do temperatury 300°C. W wyższych temperaturach następuje dezaktywacja. Ogrzewany w próżni katalizator szybciej traci aktywność niż ogrzewany w strumieniu azotu. Na podstawie doświadczeń autorzy wnioskuje, że spadek aktywności badanego katalizatora wiąże się z naruszeniem powierzchni na skutek odwodornienia, a nie z rekryształizacją.

313 W 66.097:541.128 25-9,54

Schwab G. M.: **Obecny stan badań naukowych w dziedzinie przemysłowych procesów katalitycznych**. „L'état actuel des recherches scientifiques sur les catalyse industrielles.” Chimie et Ind., t. 70, Nr 5, list. 53, s. 868; A 4, 7 str., 6 wyk., 1 tabl. Omówiono teoretyczne podstawy reakcji katalitycznych od strony fizycznej (przepływ ciepła, rozkład temperatur, dyfuzja, kataliza na złożach nieruchomych i fluidyzowanych) i chemicznej (termodynamika i kinetyka reakcji katalitycznych, problemy związane z odpowiednim doбором katalizatora). Zwrócono

uwagę na zależność aktywności katalizatora od jego struktury elektronowej. Podano kilka przykładów polepszenia własności kontaktów mieszanych.

314 W 547.314.83:542.941.7:542.973:541.634 25-9,54

Elsner B. B., Paul P. F. M. (Oxford University): **Synteza cis-i transoktadecenów. Selektywne katalityczne uwodornienie acetylenów**. „Synthesis of cis-and trans-octadecenes. Selective catalytic hydrogenation of acetylenes.” J. chem. Soc., paźdz. 53, s. 3156; B. 5, 5 str., 1 wyk., 2 tabl., 20 poz. bibl. Otrzymano osiem różnych cis-n-oktadecenów przez selektywne katalityczne uwodornienie oraz sześć z ośmiu możliwych trans-n-oktadecenów przez częściową redukcję odpowiednich oktadecynów sodem i ciekłym amoniakiem. Badano możliwości selektywnego uwodorniania w obecności różnych katalizatorów. Koloidalny pallad na skrobi, zatruty palad, Raney'a i piroforyczny nikiel Raney'a okazały się nieprzydatne, podczas gdy niepiroforyczny nikiel Raney'a i szczególnie katalizator niklowo-miedzowy były dostatecznie selektywne.

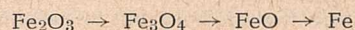
II. CHEMIA NIEORGANICZNA

315 W 669.725 25-9,54

Beryl: metal z przyszłością. „Berillium: metal with a future”. Chem. Age, t. 70, Nr 1802, stycz. 54, s. 279; A 5, 4 str., 3 poz. bibl. — Beryl występuje w skorupie ziemskiej w ilości 0,005%. Mineral, dostarczający berylu, jest krzemianem berylowo-glinowym o wzorze typowym: $\text{BeAl}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$, przy czym skład ten ulega znacznym wahaniom. Metal uzyskuje się przez zmiełenie minerału i stopienie go z fluorokrzemianem sodowym w t. 700 — 800°, w piecu płomieniowym, po czym wyciąga się powstały Na_2BeF_4 przez ługowanie gorącą wodą. Fluorki Al i Mg pozostają jako nierozpuszczalny osad. Następnie wytrąca się beryl jako wodorotlenek — ługiem sodowym, lub jako trudno rozpuszczalną sól podwójną — chlorkiem wapnia. Metoda nadaje się do przeróbki rud o niskiej zawartości Be. Inna metoda stosuje kwas siarkowy, którym działa się na rudę berylową, uprzednio prażoną i traktowaną wodą, i rozpuszcza w temperaturze powyżej 200° tlenek berylu. W artykule podano metody otrzymywania czystego berylu. Stopy berylu z miedzią nadają się do odlewania i do wszelkiego rodzaju obróbki mechanicznej. Stopy z glinem odznaczają się twardością i odpornością na utlenianie; stopy z niklem są w wysokim stopniu odporne na korozję. Stal, zawierająca 5 — 10% Be, posiada cenne zalety mechaniczne. Beryl odgrywa ważną rolę przy budowie aparatów rentgenowskich. Tlenek berylu — jako materiał ceramiczny — jest bardziej odporny w temperaturze powyżej 1400° niż Al_2O_3 , ZrO_2 , ThO_2 lub syntetyczny $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Punkt topl. tlenku berylowego wynosi 3570° i jest o ok. 500° wyższy od p. topl. tlenku glinowego.

316 W 542.941:546.72-3:541.124 25-9,54

Rostowcew S. T., Jem A. P.: **Kinetyka niskotemperaturowej redukcji rud żelaznych**. „Kinietika nizkotiempieraturnowo wosstanowlenja żelaznych rud.” Dokl. Akad. Nauk SSSR, t. 93, Nr 1, list. 53, s. 131; B 5, 3 str., 3 wyk., 1 tabl., 3 poz. bibl. — Redukcja chemicznie szystego tlenku żelaza wodorem w 300 — 400° przebiega wg trójstopniowego schematu:



przez metastabilną fazę tlenku żelazowego FeO. Na krzywej zmiany prędkości redukcji w zależności od czasu występują dwa minima: przy stopniu redukcji ca 11 — 12%, co odpowiada I przemianę, Fe_2O_3 w Fe_3O_4 , oraz 33 — 35%, co odpowiada II przejściu, Fe_3O_4 w FeO i początkom trzeciej przemiany. Występują również dwa maxima. Wszystkie krzywe w zakresie temperatur 275° — 400° wykazują ten sam charakter z tymi samymi minimami i maksimami.

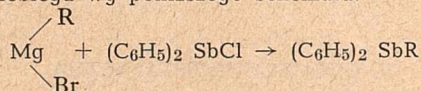
III. CHEMIA ORGANICZNA

317 W 547.458.81:548.3:537.531 25-9,54

Legrand H.: **Przyczynki do poznania zjawiska hydratacji polimorficznych postaci celulozy.** „Contribution a l'etude l'hydratation des formes polymorphes de la cellulose.” Annales de Physique, t. 8, 53, s. 863; A 5, 47,5 str., 3 fot., 8 rys., 4 wykr., 11 tabl., 31 poz. bibl. — Zbadano zmiany obrazów dyfrakcji promieni X dla różnych postaci celulozy, zachodzące pod wpływem wprowadzenia wody do włókna. Opisano ulepszoną technikę zdjęć w świetle monochromatycznym w specjalnej kamerze. Zbadano celulozy I, II, III i IV. Stwierdzono, że woda nie zmienia siatki krystalograficznej, natomiast występuje zwiększenie intensywności niektórych interferencji. Wynioskowano, że woda przenika do wnętrza kryształów i zajmuje ściśle określone miejsce.

318 W 542.957.2:547.243.2.03:547.558.3.03 25-9,54

Manułkin Z. M., Tatrienko A. N., Jusupow F. I., (Taszkientskiej farmaceutycznej institut): **Synteza nowych antymonoorganicznych związków typu Ar_2SbR , gdzie R-rodnik tłuszczowy, tłuszczowo-aromatyczny i alicykliczny.** „Sintez nowych surmianoorganicznych sojedinenij tipa Ar_2SbR , gdzie R-zirnyj, zirno-aromatyczny i alicyklicznej radikał.” Dokł. Akad. Nauk SSSR, t. 88, Nr 4, luty 53, s. 687; B 5, 3 str., 1 tabl., 7 poz. bibl. — Przeprowadzono badania nad otrzymywaniem antymonoorganicznych związków typu Ar_2SbR , gdzie R-stanowił rodnik fenylowy, n-butyłowy, izobutyłowy, izoamylowy, benzyłowy i cykloheksylowy. Syntezę prowadzono za pomocą reakcji Grignard'a w atmosferze gazu obojętnego. Reakcja przebiega wg poniższego schematu:



Oznaczono również stałe fizyczne powyższych związków.

319 W 547.831.8.07:576.8.097.615.778 25-9,54

Long R., Schofield K. (Washington Singer Laboratories, Exeter, England): **Pewne alkilochinolino-5,8-chinony.** „Some alkylquinoline -5,8-quinones.” J. Chem. Soc., paźdź. 53, s. 3161; B 5, 6 str., 4 tabl., 29 poz. bibl. — Opisano metodę syntezy 6- i 7-alkilochinolino-5,8-chinonów z alkioloamino- oraz alkilohydroksychinolin. Działaniem hydroksyloaminy i wodorotlenków alkalicznych na pewne alkilonitrochinoliny uzyskano nieznaczne wydajności alkilo-amino-nitrochinolin. Stwierdzono bakteriostatyczne własności chinolino-5,8-chinonów.

320 W 547.556.8-232.09:543.854:547.593.04 25-9,54

Heilman R., Glénat R.: **Działanie 2,4-dwunitrofenylohydrazyny na trzeciorzędowe alkohole z potrójnym wiązaniem w położeniu α .** „Action de la dinitro 2,4 phénylhydrazine sur les alcools tertiaires α -acétyléniques.” C. r., t. 234, Nr 15, s. 1557; A 4, 3 str., 6 poz. bibl. — Wykazano, że 2,4-dwunitrofenylohydrazyna (I) może być doskonałym odczynnikiem do identyfikacji trzeciorzędowych alkoholi z nienasyconym potrójnym wiązaniem w położeniu α . Powstają 2,4-dwunitrofenylohydrazony. Podano skład odczynnika: 2 g (I) rozpuszcza się w 20 ml kwasu siarkowego, dodaje się 25 ml wody, chłodzi i dodaje 50 ml etanolu. Zbadano połączenia z pięcioma różnymi alkoholami (np., z 1-etynylocykloheksanolem). Podano własności fizyczne otrzymanych połączeń.

312 547.446.1.547.532/533:542.953 25-9,54

Riemschneider R. (Die Freie Universität Berlin-Dahlem): **Kondensacje z chlorowcowanymi aldehydami. VIII. Komunikat: Fluorek boru i fluorek boru z lodowatym kwasem octowym jako środki kondensujące.** „Kondensationen mit halogenierten Aldehyden. VIII. Mitteilung: Borfluorid und Borfluorid-Eisessig als Kondensationsmittel.” Mh. Chem., t. 84, Nr 6, grud. 53, s. 1228; A 5, 5,5 str., 1 tabl., 16 poz. bibl. — Badano warunki i produkty kondensacji chloralu z różnymi związkami aromatycznymi (anizol, benzen, toluen), stosując jako środki kondensujące fluorek boru lub mieszaninę fluorku boru z lodowatym kwasem octowym.

322 W 542.957:547.322.35:547.25 25-9,54

Ponomarienko W. A., Polkaczewa T. Ja. (Institut Organ. Chimji AN SSSR): **Reakcja odczynnika Grignard'a 3-chloro-2,4-dwumetylopentenu-1 z dwuizopropylketonem, mrówczanem etylu, butylenem amylu.** „Wzaimodiejstwie Griniarowa reagienta 3-chlor -2,4-dimietilpentiena-1 s diizopropilketonom, etilformiatom, amilbutiratom.” Izv. Akad. Nauk SSSR

otd. chim. Nauk, Nr 6, list. — grud. 53, s. 1017; B 5, 6,5 str., 11 poz. bibl. — Na przykładzie reakcji 3-chloro-2,4-dwumetylopentenu-1 z dwuizopropylketonem, mrówczanem etylu i butylenem amylu wykazano wpływ podwójnego wiązania w położeniu β na reakcję syntezy alkoholi o rozgałęzionym łańcuchu, których nie udało się otrzymać z analogicznych nasyconych chlorowcoalkilów.

323 W 547.9:582,282.123 25-9,54

Panizzi L., Nicolaus R. (Napoli, Instituto li Chimica organica dell'Università): **O budowie flawoglaucyny: odbudowa i synteza jej dwuhydropsobudnej.** Kom. IX o badaniach chemicznych nad grupą *Aspergillus glaucus*. „Sulla struttura della flavoglaucina: degradazione e sintesi del diidroderivato. Nota -IX di ricerche chimiche nel gruppo dell' Asp. glaucus.” Gazz. chim. ital., t. 83, Nr 9, wrześ. 53, s. 774; B 5, 7,5 str., 1 wykr., 14 poz. bibl. — Celem potwierdzenia przyjętej dla flawoglaucyny budowy aldehydu 2-heptylo-5-izopentenylogentynowego usunięto z dwuhydroflawoglaucyny grupę formylową przy pomocy bromku glinu, i niezależnie przeprowadzono syntezę tego związku, używając jako substratu eteru dwumetylowego heptylohydrochinonu. Identyfikację otrzymanych związków: „naturalnego” z dwuhydroflawoglaucyny i syntetycznego wykazano przy pomocy widm w podczerwieni.

324 W 547.354.6:547.254.6:547.559.46:541.133 25-9,54

Smelik J., Zeisero (Elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule Wien): **Przyczynki do poznania organicznych połączeń magnezu.** „Beitrag zur Kenntnis der organischen Magnesiumverbindungen.” Mh. Chem. t. 84, Nr 6, grud., 53, s. 1168; A 5, 10,5 str., 8 wykr., 24 poz. bibl. — Wykonywano pomiary przewodnictwa roztworów różnych połączeń magnezooorganicznych w zakresie różnych stężeń w celu wyświetlenia budowy tych związków. Podano w formie hipotezy zależność, zachodzącą między elektrochemicznymi własnościami badanych związków a składem roztworu. Przedyskutowano i poddano krytyce metodę badania związków magnezooorganicznych za pomocą dwuoksanu.

325 615.9:547 25-9,54

Hach V. (Wýzkumny ustaw pro farmacii a biochemii, Praha): **Badania w szeregu pochodnych 2,3-dwumerkaptopropanolu.** „Studie v řadě derivátu 2,3-dimerkaptopropanolu.” Chem. Listy, t. 47, Nr 2, luty 53, s. 227; B 5, 4,5 str., 12 poz. bibl. — W poszukiwaniu związków o detoksykacyjnych własnościach 2,3-dwumerkaptopropanolu opisano syntezy szeregu pochodnych ditiolanu, dotąd nieopisanych. Na przykładzie 2-fenyl-4-hydroksymetylo-1,3-ditiolanu i 2-fenyl-4-(p-krezoksymetylo)-1,3-ditiolanu pokazano otrzymywanie z pochodnych ditiolanowych pochodnych dwumerkaptopropanolu.

326 W 547.478.6:577.168 25-9,54

Visconti M., Adank K., Karrer P. i inni (Chem. Institut der Univ., Zürich): **Nowa synteza panteryny. Komunikat tymczasowy.** „Eine neue Synthese des Pantherhins. Vorläufige Mitteilung.” Helv. chim. Acta, t. 36, Nr 4, kw. 53, s. 835; B 5, 2 str., 10 poz. bibl. — Opracowano nową syntezę panteryny, produktu kondensacji kwasu pantotenowego z cystaminą. Nowa synteza jest dłuższa od poprzednio podanych, daje jednak lepsze wydajności i jest prosta.

327 W 547.724.1.07.662.641 25-9,54

Leibnitz E., Lange G. (Inst. für chem. Technologie der Karl-Marx-Universität, Leipzig): **O zagadnieniu otrzymywania furfuralu z torfu.** „Zur Frage Gewinnung von Furfural aus Torf.” Chem. Techn., t. 5, Nr 9, wrześ. 53, s. 496; A 4, 4 str., 1 rys., 6 wykr., 3 tabl. — Furfural zyskał ostatnio na znaczeniu jako wielkoprzemysłowa substancja chemiczna. Obok ważnych półproduktów można, poprzez furfural, otrzymać poliamidy typu nylonu. Pentozań, zawarte w torfie, przeprowadza się drogą znanej hydrolizy przy pomocy kwasów w furfural. W przypadku użycia kwasu solnego otrzymuje się obok furfuralu niewielkie ilości hydroksymetylofurfuralu, podczas gdy kwas bromowodorowy daje czysty furfural. Wyodrębnienie produktu z silnie rozcieńczonego destylatu następuje przez ekstrakcję rozpuszczalnikami lub drogą rektyfikacji. Porównano oba sposoby wyodrębniania. Korzystniejszą wydaje się rektyfikacja. Badano warunki tworzenia się α -furanaldehydu, w szczególności wpływ stężenia kwasu i szybkości destylacji, na wydajność. Stosunkowo mała zawartość pentozań w torfie (duże rozcieńczenie destylatu) nie rokuje nadziei powodzenia. Opłacalną mogłaby być metoda, która, obok furfuralu, dawałaby z torfuuszlachetnione paliwo.

- 328 W 547.783.9:542.945.27 25-9,54
Staňek J., Šidlo J. (Karlovy University v Praze): **Notatka o odsiarkowaniu 5,5-dwufenylo-2-tiohydantoiny niklem Raney'a.** „Poznámka k desulfuraci 5,5-difenyl-2-thiohydantoinu Raney-niklem.” Chem. Listy, t. 47, Nr 1, styc. 53, s. 89; B 5, 1,5 str., 1 tabl., 3 poz. bibl. — Stwierdzono, że w zależności od ilości i jakości użytego niklu Raney'a do odsiarkowania 5,5-dwufenylo-2-tiohydantoiny otrzymuje się mieszaninę różnych ilości 5,5-dwufenylo-imidazol-4-onu i 5,5-dwufenylo-imidazol-4-idonu.
- 329 W 667.621.53 25-9,54
Petit J.: **O obecności dotychczas nieopisanych monokwasów w olejach lnianych polimeryzowanych termicznie.** „Sur la présence de monoacides non décrits dans les huiles de lin polymérisées thermiquement.” C. r., t. 234, Nr 17, kw. 52, s. 1690; A 4, 2 str., 2 tabl., 3 poz. bibl. — Stwierdzono, że poza normalnymi kwasami o 18 atomach węgla i dwukwasami o 36 atomach węgla, pochodzących z procesu dimeryzacji pierwszych, istnieją jeszcze w polimeryzowanych olejach lnianych monokwasy o 30 atomach węgla, posiadające co najmniej 2 podwójne wiązania: $C_{30}H_{56}O_2$. Ilość ich jest dość znaczna (około 15%). Ich powstanie przypisać należy częściowemu krakowaniu mono- i dwukwasów w czasie procesu polimeryzacji.
- 330 W 547.223.07:547.464.3.07 25-9,54
Klosa J.: **Jednoczesne otrzymywanie bromków alkilowych i bromków kwasów alfa-bromo-tłuszczowych.** „Über die gleichzeitige Darstellung von Alkylbromiden und alfa-Bromfettsäurebromiden.” Arch. Pharm. (Weinheim), t. 286/58, Nr 2, marz. 53, s. 108; A 5, 2 str., 4 poz. bibl. — Estry tłuszczowe posiadające w położeniu alfa czynną grupę CH_2 , dają z bromem bromki kwasów alfa-bromo-tłuszczowych i bromki alkilowe. Tą metodą otrzymano szereg w/w związków z wydajnością 65 — 95%.
- 331 W 547.594.4-939.07:547.636.3-567.07 25-9,54
Bickel A. F., Kooyman E. L. (Koninklijke Shell-Laboratorium, Amsterdam): **Rodniki nadlenków alkilów. Część I. Reakcje z 2,4,6-trójalkilofenolami.** „Alkylperoxyradicals. Part I. Reactions with 2,4,6-trialkylphenols.” J. chem. Soc., paźdź. 53, s. 3211; B 5, 8 str., 2 wykr., 10 poz. bibl. — Sporządzono różnymi metodami szereg rodników nadlenków alkilów i badano ich reakcje z różnymi 2,4,6-trójalkilofenolami. Okazało się, że głównym produktem reakcji są nadlenki o budowie alkiloperoxy-2,4,6-trójalkilocykloheksadienonów. Jeśli w fenolu jest obecna grupa p-metylowa, powstają również stilbenochinony. Przedyskutowano wyniki z punktu widzenia inhibicyjnej czynności fenoli przy samoutlenieniu.
- 332 W 547.913.7.07 25-9,54
Rothstein R., Ficini J.: **O otwarciu mostka tlenowego w tlenkach etylenu przez pochodną sodową estru kwasu malonowego. Synteza dwuhydrojasmonu.** „Sur l'ouverture des oxydes d'éthylène par l'ester malonique sodé. Synthèse de la dihydrojasmoné.” C. r., t. 234, Nr 17, kw. 52, s. 1694; A 4, 2 str., 1 tabl., 11 poz. bibl. — Wykazano, na przykładach szeregu tlenków pochodnych etylenu, że działaniem pochodnej sodowej malonianu etylowego można doprowadzić do otwarcia mostka tlenowego. Ugrupowanie malonylowe przyczepia się do węgla najmniej podstawionego. Dla sprawdzenia, czy procesy te mają charakter ogólny, przeprowadzono kondensację szeregu epitlenków z pochodną sodową estru malonowego. Otwarcie pierścienia w tym przypadku powinno prowadzić do powstania laktonów, następnie do γ -butyrolaktonów γ -dwupodstawionych. Doświadczenia (otrzymanie dwuhydrojasmonu) potwierdziły przypuszczenia.
- 333 W 547.496.1 25-9,54
Parrod J.: **O monotiokarbaminianach, pochodnych drugorzędowych amin.** „Sur les monothiocarbamates dérivés d'amines secondaires.” C. r., t. 234, Nr 10 marz. 52, s. 1062; A 4, 2 str., 4 poz. bibl. — Wykazano że tlenosiarczki węgla, CSO, reaguje z drugorzędowymi aminami takimi, jak: dwumetyloamina, piperydyna, morfolina, dając odpowiednie tiokarbaminiany. Posiadają one ciekawą własność tworzenia z jodem połączeń o składzie: jedna cząsteczka dwusiarczku (powstałego przez utlenienie tiokarbaminianu) i 4 atomy jodu. Podobnych połączeń nie udało się otrzymać, jeśli do reakcji brane były aminy pierwszorzędowe.
- 334 W 547.789.1-532:542.944 25-9,54
Garreau Y.: **O niektórych fenylowych pochodnych 2-aminotiazolu i o produktach ich bromowania.** „Sur quelques dérivés phénylés de l'amino-2-thiazol et de leurs produits de bromuration.” C. r., t. 236, Nr 8, luty 53, s. 822; A 4, 2 str., 4 poz. bibl. — Wykazano, że brom w głównych typach połączeń fenylowych zachowuje się podobnie, jak w połączeniach metylowych. Wykazano to na fenylowych pochodnych 2-aminotiazolu. Jeżeli pozycja 5 jest zajęta tylko przez brom (np. 2-aminofenylo-4-metylo-5-bromotiazol), to jest on bardzo ruchliwy i może być zastąpiony przez wodór. Jeżeli pozycja 5 jest zajęta dodatkowo przez rodnik fenylowy (np. 2-imino-5-fenylo-5-bromotiazolina lub 2-imino-4-metoksy-5-fenylo-5-bromotiazolina) ruchliwość bromu jest nadzwyczajna. Daje się on łatwo zastąpić przez ugrupowanie OH.
- 335 W 547.21:546.11.02 25-9,54
Kursanow D. N., Sietkina W. N., Stierligow O. D. (Inst. Organ. Chimji AN SSSR): **O wymianie wodorowej nasyconych węglowodorów przy działaniu kwasem siarkowym.** „O wodorodnom obmienie priedielenij uglewodorodow pri wzaimodjestwiji s siernoj kislotoj.” Izv. Akad. Nauk SSSR otd. chim. Nauk, Nr 6, list. — grud. 53, s. 1035; B 5, 7,5 str., 2 tabl., 6 poz. bibl. — Badano zdolność do wymiany atomów wodoru na deuterium w nasyconych acyklicznych węglowodorach przy działaniu kwasem deuteriosiarkowym. Stwierdzono, że w reakcję wymiany wstępują jedynie węglowodory, posiadające trzeciorzędowy atom węgla.
- 336 W 547.466.2.09:547.435.07:542.941 25-9,94
Vogl O., Pöhm (II. Chemische Laboratorium der Universität Wien und das Pharmakognostische Institut der Universität Wien): **Redukcja aminokwasów do aminoalkoholi za pomocą wodoru litowo-glinowego. II. Komunikat.** Reduktion von Aminosäuren zu Aminoalkoholen mittels Lithiumaluminiumhydriid. II. Mitteilung. „Mh. Chem., t. 84, Nr 6, grud. 53, s. 1097; A 5, 5,5 str., 1 tabl., 3 poz. bibl. — Działaniem wodoru litowo-glinowego na wolne aminokwasy w roztworze cztero-hydrofuranu powstają odpowiednie aminoalkohole. Metoda ta nadaje się przede wszystkim dla α -aminokwasów, które oprócz grup karboksylowej i aminowej nie posiadają innych, zawierających czynny wodór. Wyjątek stanowi najprostszy aminokwas-glicyna, którego nie udało się tą drogą przeprowadzić w kolaminę. N-pochodne glicyny przechodziły natomiast łatwo w odpowiednie pochodne kolaminy.
- 337 W 547.749-595.07 25-9,54
Stanek J., Jarolim V. (Ustaw pro chemii organickou Karlovy university v Praze): **Kondensacja dwunitrylu kwasu bursztynowego z alicyklicznymi ketonami.** „Kondensace dinitrily kyselny jantarové s alicyklickými ketony.” Chem. Listy, t. 47, Nr 5, maj 53, s. 703; B 5, str., 16 poz. bibl. — Przeprowadzono kondensację Stobbe'a między cykloheksanonem i cyklopentanem z dwunitrylem kwasu bursztynowego. Wyizolowano *vic* 2-imino-4-cykloheksyleno-5-pirolidon, wzgl. 2-imino-4-cyklopentylideno-5-pirolidon. Z cykloheksylenopirolidonu po zmodyfikowaniu otrzymano kwas cykloheksylenobursztynowy. Z cyklopentylidenopirolidonu otrzymano, w zależności od warunków reakcji, kwas cyklopentyllobursztynowy lub kwas cyklopentylidenobursztynowy.

IV. CHEMIA ANALITYCZNA

338 W 545.2:543.8:661.728.84:547.292-181.7.09 25-9,54

Klimienko Ju. W., Kakowski I. A., Silina Je., I. (Uralskij filial instituta Mieczanobr): **Analiza ksantogenianów technicznych** „Analiz techničeskich ksantogenatow”. Zawod. Łab. t. 14, Nr 12, grud. 48, s. 1410; B 5, 6,5 str., 2 tabl., 2 poz. bibl. — Podano metodę całkowitej analizy ksantogenianów technicznych, zawierających zwykle domieszki tiowęglanów, siarczków, tiosiarczanów, węglanów, siarczynów, rzadziej siarczanów, a ponadto wilgoć i nieprzereagowane produkty wyjściowe. Sprawdzono na chemicznie czystym ksantogenianie butylowym i na jego mieszaninie z szeregiem wyżej wymienionych substancji następujące metody analizy ksantogenianów: 1) acydymetryczną, 2) opartą na wytrącaniu ksantogenianu roztworem siarczanu miedzi w kwasie winowym. 3) metodę krystalizacyjną, 4) metodę jodometryczną. Podano ogólną charakterystykę wymienionych metod oraz otrzymane wyniki.

339 W 545.81:547.551.1.04:614.7:613.632 25-9,54

Bułyeczwa A. I. (Instytut ochrany truda): **Szybka metoda oznaczania aniliny w powietrzu pomieszczeń przemysłowych.** „Ekspriessnyj metod opriedielenja anilina w wozduchie promyslennych priedpriatij.” Zawod. Łab., t. 14, Nr 10 paźdź., 48, s. 1208; B 5, 2 str., 1 rys., 5 poz. bibl. — Przyjęto za podstawę opracowania przyspieszonej metody oznaczania aniliny nową modyfikację M. W. Aleksiejewoj kolorymetrycznego

oznaczania aniliny, z zastosowaniem, jako środka utleniającego, chloraminy T zamiast podchlorynu sodowego. Kolorymetryczne oznaczenie przeprowadza się w obecności fenolanu sodowego. Do pochłaniania aniliny z powietrza stosuje się wodę destylowaną. Zbadano czułość reakcji, jej odtwarzalność, trwałość i szybkość występowania niebieskiego zabarwienia w zależności od stężenia odczynników oraz możliwość pochłaniania par aniliny za pomocą różnych substancji pochłaniających.

340 W 545.2:543.6:549.742.121 25-9,54

Tananajew N. W. (Nowo-Tagilskij metalurgicznyj zawod): **Szybka metoda oznaczania CO₂, CaO i MgO w dolomitach.** „Ekspiressnyj metod opriedielenja CO₂, CaO i MgO w dolomitach.” Zawod. Łab., t. 14, Nr 9, wrześ. 48, s. 1131; B 5, 1 str., 1 tabl. — Opracowano szybką metodę oznaczania CO₂, CaO i MgO w dolomitach z jednej odważki. Metoda polega na rozpuszczaniu odważki w oznaczonej ilości 0,2 n roztworu HCl, przy stałym podgrzewaniu, i odmiareczkowaniu, po całkowitym rozpuszczaniu węglanów, nadmiaru kwasu w obecności oranżu metylowego roztworem 0,2 n wodorotlenku sodowego. Rozbieżności między poszczególnymi oznaczeniami CO₂ nie przekraczają dopuszczalnych granic. Tlenek wapnia oznacza się w odmiareczkowanym płynie. Tlenki metali trójwartościowych tracą się amoniakiem, wapń traci się nadmiarem mianowanego roztworu szczawianu amonowego metodą Kaniewskiej. Z ilości nadmiaru szczawianu oznacza się tlenek wapnia. Procentową zawartość tlenku wapnia przelicza się na CO₂. Z różnicy między ogólną ilością CO₂ i ilością CO₂ związanego z wapniem oblicza się CO₂ związany z magnezem. Czas trwania oznaczenia około godziny; w przypadku analiz masowych oznaczenia można wykonać w ciągu 40 min.

341 W 536.532:541.115:545.728:614.7 25-9,54

Wyłomow W. S. (Magnitogorskijskij gornometalurgicznyj institut): **Wskaźnik na tlenek węgla.** „Indikator na okis ugleroda.” Zawod. Łab. t. 14, Nr 9, wrześ. 48, s. 1134; B 5, 1,5 str., 1 rys. — W celu oznaczenia tlenku węgla w miejscach jego wydzielania się zastosowano termochemiczny wskaźnik na tlenek węgla. Zasada działania przyrządu oparta na pomiarze, za pomocą szeregowo połączonych termopar, efektu cieplnego reakcji utleniania tlenku węgla na powierzchni hopkalitu. Przed wprowadzeniem mieszaniny powietrznej do kamery reakcyjnej, wypełnionej hopkalitem i żelazem krzemionkowym, przeprowadza się ją przez naczynie absorpcyjne, wypełnione węglem aktywowanym, służącym do absorpcji węglowodorów ciężkich, oraz przez naczynie wypełnione żelazem krzemionkowym lub glinowym w celu zaabsorbowania wilgoci. Szybkość przeprowadzania powietrza, kontrolowana za pomocą odpowiednio naregulowanego rotametry, wynosi 2 l/min. Czas trwania oznaczenia — 35 min. Dokładność oznaczenia tlenku węgla, sprawdzona metodami statystyki matematycznej i porównaniem z metodą objętościową analizy gazowej, wynosi 0,0001%.

342 W 535.417:543.812:662.231 25-9,54

Guchman B. S., Pietrow B. I., Jakowlew T. I.: **Interferometryczna metoda oznaczania wilgotności materiałów nitrocelulozowych.** „Interferometriczeskij metod opriedielenja wlaźnosti nitroceluloznych materialow.” Zawod. Łab., t. 14, Nr 10, paźdź. 48, s. 1264; B 5, 1,5 str., 3 wykr., 2 poz. bibl. — Opracowano nową metodę oznaczania wilgotności materiałów nitrocelulozowych, opartą na oznaczaniu zmiany współczynnika załamania stężonego roztworu (40%-owego) azotanu wapniowego, rozcieńczonego wilgocią analizowanej substancji. W celu uzyskania większej dokładności i czułości pomiarów zastosowano zamiast refraktrometru interferometr. Metodę sprawdzono na próbkach koloksyliny. Dokładność metody dla koloksyliny wynosi 0,4% odważki. Czas trwania analizy 10 — 15 min. Cechowanie skali interferometru należy przeprowadzić na próbkach koloksyliny o znacznej wilgotności.

343 W 545.1.546.78.04:669.15 25-9,54

Gołubcowa R. B.: **Oznaczanie wolframu w wysokostopowych stopach.** „Opriedielenje wolframa w wysokolegirowanych spławach.” Ż. anal. Chim. t. 8, Nr 2, marz. — kw. 53, s. 105; B 5, 4,5 str., 6 tabl., 6 poz. bibl. — Zaproponowano rywanol jako odczynnik do wagowego oznaczania wolframu w wyso-

kostopowych stalach, stopach o podstawie niklowej, kobaltowej, chromowej i w żeliwie. Oznaczanie możliwe w obecności Ti, Zr, V, Cr, Ni, Co i in.

V. CHEMIA BIOLOGICZNA

344 W 547.92:547.952 25-9,54

Ercoli A., De Ruggieri P. (Casatenovo, Laboratori ricerche „Vister”): **Sterydy tkanki nerwowej. II. Budowa i synteza cerebrosterolu (cerebrostendiolu).** „Steroidi del tessuto nervoso. II. Costituzione e sintesi del cerebrosterolo (cerebrostendio lo).” Gazz. chim. ital., t. 83, Nr 9, wrześ. 53, s. 720; B 5, 14,5 str., 7 poz. bibl. — Stwierdzono, że wyizolowany z mózgu końskiego steryd, cerebrosterol, jest pochodną zasadniczego węglowodoru cholesterolu. Stwierdzono ponadto, że posiada dwie drugorzędowe grupy alkoholowe i charakter α, β-nienasycony. Pierwszą grupę alkoholową stwierdzono w położeniu 3, położenie zaś drugiej grupy alkoholowej określono przy pomocy analizy widm w nadfiolecie i w podczerwieni i przeprowadzając syntezy związków, posiadających jedną grupę hydroksylową w położeniu 3, drugą zaś w jednym z czterech możliwych w tym przypadku położen. Ostatecznie stwierdzono, że druga grupa hydroksylowa znajduje się w położeniu 24, tj. w łańcuchu bocznym. Cerebrostendiol odpowiada więc Δ⁵-cholesten-3 β, 24 ξ¹-diolowi.

345 W 547.92:547.952 25-9,54

Ercoli A., De Ruggieri P. (Casatenovo, Laboratori ricerche „Vister”): **Sterydy tkanki nerwowej. III. Otrzymywanie Δ⁴-cholesten-24 ξ¹-ol-3-onu (cerebrostenolonu).** „Steroidi del tessuto nervoso. III. Sulla preparazione del Δ⁴-colesten-24 ξ¹-ol-3-one (cerebrostenolone).” Gazz. chim. ital., t. 83, Nr 9, wrześ. 53, s. 738; B 5, 4 str., 5 poz. bibl. — Opracowano metodę syntezy potrzebnego do prób klinicznych cerebrosteronu. Jako produktu wyjściowego użyto Δ⁴-cholesten-3-24-dionu, z którego, poprzez jego 24-monocyjanohydrynę, następnie działanie ortomrówczanem etylu, redukcję sodem otrzymanego eteru enolowego, otrzymano cerebrostenolon i jego epimer.

346 W 576.851.5:547.562.1 25-9,54

Phillips L. S., Hinshelwood C. (Physical Chemistry Laboratory, Oxford): **Przystosowanie się Bact. lactis aerogenes do fenolu oraz rozmaitych alkilofenoli.** „Adaptation of Bact. lactis aerogenes to resist phenol and various alkylphenols.” J. chem. Soc. list. 53, s. 3679; B 5, 4,5 str., 3 wykr., 5 tabl., 5 poz. bibl. — Zaobserwowano dwa zjawiska przy przystosowaniu się Bact. lactis aerogenes po szeregu przeszczepień do obecności niewielkich ilości alkilofenoli w sztucznym środowisku. Stwierdzono bardzo wolne i trudne podnoszenie szybkości wzrostu bakterii w fenolu. W tymolu odwrotnie, już po kilka przeszczepieniach efekt opóźniania wzrostu zanika.

347 W 547.828:542.98 25-9,54

Wada E. Yamasaki K. (Central Research Institute of the Japan Monopoly Corporation, Tokyo): **Odbudowa nikotyny przez bakterie gleby.** „Degradation of nicotine by soil bacteria.” J. amer. chem. Soc., t. 76, Nr 1, stycz. 54, s. 155; A 4, 2 str., 14 poz. bibl. — Badano mikrobiologiczną odbudowę nikotyny przez szczepy bakterii, wyodrębnione z gleby. Z produktów odbudowy wyodrębniono pseudooksynikotynę i nieznany dotychczas kwas 3-nikotynoiloopropionowy. Podano własności fizyczne wymienionych produktów.

348 W 547.458.88 25-9,54

Moncrieff R. W.: **Alginy: koloidy z wodorostów morskich.** „Alginates: colloids from seaweed” Chem. Age, t. 69, Nr 1793, list. 53, s. 1075; A 5, 3 str., 2 fot. — Wodorosty morskie zawierają 15 do 40% alginianów w przeliczeniu na suchą substancję, zwykle w postaci mieszaniny soli sodowych, potasowych i wapniowych. Główni producenci to USA, W. Brytania i Norwegia. Podano nazwy i charakterystykę wodorostów, zbieranych w tych krajach, oraz metody ekstrakcji kwasu alginowego. Omówiono strukturę i własności chemiczne kwasu alginowego i jego związków, m. in. estru glikolu propylenowego, środka emulgującego dla olei i wody. Szereg zastosowań alginianów: w przemyśle włókien sztucznych, w przemyśle spożywczym jako stabilizatora, w stomatologii, w farmacji (środek hemostatyczny, w spawalnictwie itp.

DO AUTORÓW

TEKST

1. Artykuły należy dostarczać w maszynopisie w dwóch sztywnych egzemplarzach.
2. Maszynopis należy wykonać z podwójną interlinią i marginesem z lewej strony, o szerokości ok. 4 cm.
3. Do maszynopisu należy załączyć nazwisko i imię autora (lub autorów) w pełnym brzmieniu oraz uwagę czy artykuł można traktować jako oryginalny, referatowy, dyskusyjny, notatkę, sprawozdanie itp.
4. W tekście należy podać — w tym miejscu, w którym powinien być umieszczony rysunek — numer rysunku i pełny tytuł rysunku.
5. W wykazie literatury należy zachować numerację zgodną z odnośnikami stosowanymi w tekście artykułu oraz:
 - a) w przypadku cytowanej książki: na pierwszym miejscu wymienienia się nazwisko autora i pierwszą literę imienia, (jeżeli dwa imiona, to pierwsze litery obu imion), potem oryginalny pełny tytuł książki, miejsce i rok wydania. Np. Zawadzki J., *Technologia chemiczna nieorganiczna*, Warszawa 1948; Ciborowski J., *Inżynieria chemiczna*, Warszawa 1952.
 - b) w przypadku cytowania artykułu: nazwisko autora i pierwsza litera imienia (lub pierwsze litery imion), skrót tytułu czasopisma, wg ogólnie przyjętych oznaczeń, numer tomu podkreślony, numer strony i w nawiasie rocznik. Np. Rushton J. H., *Chem. Eng. Prog.* 46, 467, (1950). (Nazwisko i tytuły rosyjskie pisze się w transkrypcji fonetycznej).
6. Wzory i tabele w tekście artykułu należy podawać w sposób bity i czytelny. Wszystkie oznaczenia greckie należy na marginesie podać również w fonetycznym brzmieniu.
7. Należy w tytułach rozdziałów i we wzorach oznaczać rodzaj czcionki (~ kursywa, — druk wytłuszczony, ----- spacja).
8. Na końcu tekstu artykułu należy podać zwięzłe streszczenie tematu w języku polskim.
9. Prosimy o staranne przeglądanie tekstów, gdyż żadne poprawki niezgodne z tekstem maszynopisu nie będą mogły być wprowadzane.

RYUNKI

1. Rysunki powinny być wykonane czytelnie i starannie. Redakcja nie ponosi odpowiedzialności za błędy wynikłe z winy nieczytelności dostarczonych rysunków.
 2. Rysunki mogą być wykonane w ołówku lub w tuszu.
 3. Rysunki należy wykonać w takiej skali aby po zmniejszeniu były jeszcze łatwo czytelne.
 4. Należy liczyć się ze zmniejszeniem rysunku do trzech znormalizowanych w „Przem. Chem.” formatów:
 - a) na szerokość dwóch szpalt, tj. do ok. 17 cm. (format ten jest stosowany tylko w razie konieczności dla wyjątkowo skomplikowanych i dużych rysunków),
 - b) na szerokość jednej szpalty, tj. do ok. 8 cm. (normalnie),
 - c) na szerokość pół szpalty, tj. do ok. 4,5 cm. (dla prostych i małych rysunków).
- Redakcja zastrzega sobie prawo decyzji co do wyboru najodpowiedniejszego zmniejszenia rysunku.
5. Wykresy należy wykonywać z odpowiednio gęstą siatką rzędnych i odciętych (jednak nie za gęstą).
 6. Oznaczenia na wykresie wartości podanych na osi rzędnych należy wpisywać:
 - a) przy oznaczeniach symbolami lub skrótami literowymi: pionowo w lewym, górnym rogu (np. % N, kg, mm/sek),
 - b) przy oznaczeniach słowami: wzdłuż osi pionowej (np. wydajności %, użytek mm/rok itp.).
 7. Oznaczenia na wykresie wartości podanych na osi odciętych należy wpisywać:
 - a) przy oznaczeniach symbolami i skrótami: w dolnym prawym rogu np. sek, godz, %, mm),
 - b) przy oznaczeniach słowami: pod osią poziomą (np. stężenie H₂SO₄, wydłużenie mm/m itp.).
 8. Schematy technologiczne należy opracowywać zgodnie z obowiązującą normą resortową M. P. Chem. RN-53/Ch/B1-0004.
 9. Rysunki techniczne należy opracować zgodnie z zasadami wykonywania rysunku technicznego.
- Redakcja zawiadamia autorów, że w sprawie odbitek należy się zwracać z zamówieniami do Centralnej Redakcji Czasopism Technicznych NOT, Warszawa, ul. Mickiewicza 18. Odbitki wykonywane będą za zwrotem kosztów w ilości od 50 sztuk wzwyż, przy czym uwzględniane będą tylko te zamówienia, w których potrzeba odbitek umotywowana jest względami dydaktycznymi lub potrzebami przemysłu.

KSIĄŻKI NADESŁANE

- T. Hobler — *Ruch ciepła i wymienniki*. PWT, Warszawa, 1953, str. 536. Cena zł 57.— (w oprawie)
- Omówiono typowe zagadnienia ruchu ciepła oraz budowę wymienników. Książka przeznaczona jest przede wszystkim dla inżynierów konstruktorów aparatury chemicznej oraz studentów kursu magisterskiego specjalizujących się w inżynierii chemicznej.
- H. Borman, N. Majchert-Planeta i M. Perec — *Pokrycie galwaniczne*. PWT, Warszawa, 1953, str. 170. Cena zł 11.70
- Omówiono metody niklowania, chromowania, kadmowania, mosiądżowania i ołowiowania. Podano spis czynności przygotowawczych, dane dotyczące składu i analizy stosowanych kąpieli oraz własności i sposoby badania otrzymanych powłok. Książka przeznaczona jest dla wykwalifikowanych robotników, mistrzów i techników.
- W. Nowakowski — *Metody oczyszczania wody zasilającej kotły parowe*. Wyd. II, PWT, Warszawa, 1953, str. 192. Cena zł 13.60
- W pracy podano najnowsze metody przygotowania wody do kotłów parowych nisko- oraz wysokoprężnych z uwzględnieniem podstaw teoretycznych i wskazówek praktycznych. Książka przeznaczona jest dla techników, inżynierów i osób zatrudnionych we wszystkich gałęziach przemysłu interesujących się zagadnieniami związanymi z gospodarką cieplną i wodną w przemyśle.
- N. Prianisznikow — *Preparatyka chemiczna organiczna* (tłum. z rosyjskiego T. Bleszyński). PWT, Warszawa, 1953. Str. 294. Cena zł 15.—
- Książka przeznaczona jest dla studentów szkół wyższych i stanowić ma pomoc w czasie zajęć praktycznych z chemii organicznej. W części pierwszej opisano ogólne metody pracy labora-

- toryjnej w tej dziedzinie chemii. Część druga zawiera opis 97 syntez związków organicznych zgrupowanych wg typów reakcji. Część trzecia podaje metody analizy elementarnej (jakościowej i ilościowej) substancji organicznych.
- M. Smiałowski — *Podstawy chemii fizycznej*. PWT, Warszawa, 1953. Str. 260. Cena zł 12.—
- Podano podstawowe wiadomości z chemii fizycznej objęte programem nauczania w szkołach zawodowych typu technikum. Z książki mogą korzystać pracownicy przemysłowi pragnący uzupełnić swą wiedzę dla lepszego zrozumienia zagadnień technologicznych.
- J. S. Turski — *Barwniki kadziowe. Indygo i indygoiny*. PWT, Warszawa, 1953. Str. 384. Cena zł 56.50 (w oprawie)
- Książka jest monografią indyga i indygooidów, zawiera opis metod produkcji ważniejszych barwników tej grupy, przygotowania past i mikroproszków, wzorcowych metod badania oraz sposobów ich zastosowania. Książka przeznaczona jest dla inżynierów zatrudnionych w przemyśle barwnikarskim i w wykończalnicach przemysłu włókienniczego oraz dla studentów chemii.
- Praca zbiorowa — *Preparatyka organiczna*. PWT, Warszawa, 1954. Str. 1086. Cena zł 98.—
- Praca ta jest pierwszą polską publikacją zbiorową z zakresu preparatyki organicznej. Składa się z części ogólnej obejmującej podstawy procesów fizykochemicznych stosowanych w praktyce laboratoryjnej, zawiera opis podstawowych czynności i aparatury oraz podaje zasady bezpieczeństwa pracy. Część szczegółowa obejmuje opisy typowych reakcji i zawiera 355 oryginalnych przepisów preparatywnych. Książka przeznaczona jest dla studiujących chemię słuchaczy szkół wyższych oraz dla pracowników laboratoriów naukowych i przemysłowych.

NACZELNA ORGANIZACJA TECHNICZNA
W POLSCE

KOMUNIKAT W SPRAWIE URUCHOMIENIA STUDIÓW ZAOCZNYCH W WYŻSZYCH SZKOŁACH TECHNICZNYCH I REKRUTACJI NA I ROK TYCH STUDIÓW

Ogłoszona ostatnio uchwała Prezydium Rządu Nr 539/54 z dn. 2.VIII br postanawia uruchomienie w bieżącym roku szkolnym Studiów Zaocznych na odpowiednich wydziałach w wyższych szkołach technicznych dla kierunków a) mechanicznego (budowa maszyn) i b) kolejnictwa (specjalności: pojazdy szynowe, drogowo-eksploatacji)

Celem w/w uchwały jest udostępnienie przodującym pracownikom uspołecznionych zakładów pracy (przede wszystkim racjonalizatorom, przodownikom pracy, aktywistom w pracy zawodowej i społecznej, majstrom i technikom) oraz pracownikom pedagogicznym szkolnictwa zawodowego — podniesienia swoich kwalifikacji zawodowych i uzyskania dyplomu inżyniera bez odrywania się od pracy zawodowej.

Studia Zaoczne przewidziane są dla kandydatów posiadających średnie wykształcenie w zakresie liceum technicznego lub szkoły ogólnokształcącej stopnia licealnego oraz mogących się wykazać co najmniej 1-roczną pracą zawodową odbytą w danym zakładzie pracy. Czas trwania studiów przewidziany jest na 5 lat.

Nowa uchwała umożliwi zdobycie tytułu inżyniera licznym rzeszom pracowników zakładów pracy odległych często o dziesiątki kilometrów od najbliższej Wieczorowej Szkoły Inżynierskiej, co dotychczas uniemożliwiałoby tym pracownikom uzyskanie tytułu inżyniera.

Lokalizacja studiów zaocznych przy wyższych szkołach technicznych

Politechnika	Kierunek	Specjalność
Warszawska	Mechaniczny Kolejnictwo	Pojazdy szynowe, drogowe, eksploatacja
Śląska w Gliwicach	Mechaniczny	
Wrocławska	Mechaniczny Kolejnictwo	Drogowa
Krakowska	Mechaniczny Kolejnictwo	Pojazdy szynowe
Gdańska	Mechaniczny Kolejnictwo	Pojazdy szynowe drogowe
Łódzka	Mechaniczny	
Szkoły inżynierskie		
w Poznaniu	Mechaniczny Kolejnictwo	Pojazdy szynowe
w Szczecinie	Mechaniczny	
w Częstochowie	Mechaniczny	

Uwaga: specjalność „pojazdy szynowe” na kierunku „Kolejnictwo” posiada wspólny program nauczania na pierwszych latach studiów z kierunkiem mechanicznym

Punkty konsultacyjne: uchwała Prezydium Rządu z dn. 2.VIII br przewiduje, że w ośrodkach przemysłowych, w których znajdzie się nie mniej niż 15 studentów Studiów Zaocznych — utworzone będą punkty konsultacyjne podległe właściwym wyższym szkołom technicznym, a organizowane przy współudziale terenowych stowarzyszeń naukowo-technicznych NOT.

Zasady rekrutacji kandydatów na I rok Studiów Zaocznych

Zgodnie z uchwałą Prezydium Rządu z dn. 19.VIII br, kandydaci posiadający w/w wykształcenie średnie, mogą ubiegać się o przyjęcie na w/w studia, jeżeli

- 1^o) uzyskają skierowanie zakładowej Komisji Rekrutacyjnej
- 2^o) nie przekroczyli 40 lat życia
- 3^o) złożą z wynikiem pomyślnym egzamin wstępny

Uwagi: a) W uzasadnionych przypadkach może być przyjęty na studia kandydat, który ukończył 40 lat
b) Pierwszeństwo w przyjęciu na studia mają kandydaci wykazujący się dłuższą niż 1-roczną pracą zawodową w produkcji zgodną z obranym kierunkiem studiów

Procedura przy przeprowadzaniu doboru kandydatów

Zgodnie z uchwałą Prezydium Rządu przewidziana jest działalność 3 rodzajów Komisji Rekrutacyjnych:

- a) Zakładowe Komisje Rekrutacyjne dla przeprowadzania doboru kandydatów.
- b) Wydziałowe Komisje dla spraw rekrutacji, kwalifikujące kandydatów do egzaminu wstępnego oraz dokonujące doboru kandydatów na podstawie wyników egzaminu wstępnego oraz
- c) Uczelniane Komisje zatwierdzające listy kandydatów zakwalifikowanych przez Komisje Wydziałowe na I rok studiów

1) Zakładowe Komisje Rekrutacyjne

Zgodnie z uchwałą — do Komisji Rekrutacyjnej zakładu pracy wchodzi — obok kierownika zakładu, przedstawiciela P.O.P., Z.M.P. również „przedstawiciel rady zakładowej będący jednocześnie przedstawicielem NOT”

W związku z powyższym zarząd koła branżowego stowarzyszenia NOT wzgl. koła zakładowego NOT w porozumieniu z radą zakładową dokonuje wyboru przedstawiciela właściwej specjalności (mechanicznej wzgl. kolejowej) jako członka w/w komisji zakładowej. Do obowiązków przedstawiciela stowarzyszenia NOT w tej komisji, poza normalnymi obowiązkami regulaminowymi należy otoczenie stałą opieką zakwalifikowanych na studia kandydatów.

Uwaga: formularze skierowań kandydatów — Zakładowe Komisje Rekrutacyjne — mają otrzymywać od najbliższych położonych wyższych szkół technicznych.

2) Wydziałowe Komisje

Zgodnie z uchwałą — w skład Komisji Wydziałowej — obok prodziekana Studium Zaocznego i przedstawiciela Zarządu Woj. Z.M.P. — wchodzi „przedstawiciel Zarządu Wojewódzkiego NOT”. W związku z powyższym Zarząd Oddziału Woj. NOT winien zwrócić się do zarządu miejscowego Oddziału SIMP wzgl. SITK o wyznaczenie swego przedstawiciela do w/w Komisji po czym zgłosi go do właściwej uczelni.

(Prodziekan wzgl. kierownik Studiów Zaocznych).

Dla orientacji Kolegów podajemy następujące terminy przewidziane przez Ministerstwo Szkolnictwa Wyższego związane z uruchomieniem Studiów Zaocznych

- a) okres rekrutacji kandydatów w zakładach pracy od 1.IX do 30.IX br
- b) do dn. 9.X br powiadomienie kandydatów o dopuszczeniu do egzaminu wstępnego
- c) okres sesji egzaminacyjnej od 16.X — 21.X br
- d) ok. 25.X br rozpoczęcie nauki

Jednocześnie komunikujemy, że rektoraty wyższych szkół technicznych otrzymały odpowiednie instrukcje Ministerstwa Szkolnictwa Wyższego dotyczące współpracy z placówkami NOT.

Sekretarz Generalny NOT
(inż. D. Gajewski)

Warszawa, dn. 26 sierpnia 1954 r.