

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK XI (34)

NR 2

LUTY 1955

TREŚĆ

Str.		
	W. Nowakowski — Zarys organizacji i uporządkowania gospodarki ściekami w przemyśle chemicznym . . .	69
	J. Barcicki, A. Barcicka i A. Waksmundzki — Teoretyczne podstawy mineralizacji pęcherzyków powietrza w procesie flotacji . . .	72
	S. Pawlikowski — Zastosowanie tlenu w procesach przemysłu chemicznego . . .	78
	S. Tertil — Utwory sapropelowe jako surowiec dla chemicznej przeróbki . . .	85
	S. Bretsnaider, J. Boczar, J. Piskorski i J. Porowski — Hydroliza siarczanu glinowego w roztworach w wysokiej temperaturze . . .	89
	M. Buwała, J. Majewski i W. Rodziński — Aparat do wyznaczania krzywych składu ciekłych mieszanin . . .	94
	Z. Buczkowski i J. Lange — Środki lecznicze pochodne furfuralu, I . . .	98
	W. Kemula, A. Hulanicki i S. Rubel — Kolorymetryczne oznaczanie żelaza w cynku . . .	99
	W. Kemula, A. Hulanicki i S. Rubel — Oznaczanie domieszek ołowiu, kadmu, cyny i żelaza w cynku . . .	102
	A. Dorabialska — Sesja naukowa Polskiej Akademii Nauk poświęcona Marii Skłodowskiej-Curie . . .	106
	GŁOSY CZYTELNIKÓW . . .	108
	PRZEGŁĄD DOKUMENTACYJNY CHEMII	



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

WYDAWNICTWO NACZELNEJ ORGANIZACJI TECHNICZNEJ

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

	стр.		
В. Новаковский — Очерк по организации и налаживанию хозяйственного вопроса сточных вод в химической промышленности	69	The Outline of Organisation and Regulation of Sewage Disposal in Chemical Industry — by W. Nowakowski	6
Барцицкий, А. Барцицкая и А. Ваксmundzкий — Теоретические основы минерализации пузырьков воздуха в процессе флотации	72	Theoretical Basis of Air Bubble-Mineral Attachment in Flotation — by J. Barcicki, A. Barcicka and A. Waksmundzki	7
С. Павликовский — Применение кислорода в процессах химической промышленности	78	Application of Oxygen in Chemical Industry — by S. Pawlikowski	7
С. Тертил — Сапропелевые отложения как сырье для химической переработки.	85	Sapropel Deposits as Chemical Raw Material — by S. Tertil	8
С. Брэтшнайдер, Я. Бочар, Г. Пискорский и Я. Поровский — Гидролиз сульфата алюминия в растворах при повышенных температурах	89	Hydrolysis of Aluminium Sulphate in Solutions at High Temperatures — by S. Bretsznajder, J. Boczar, J. Piskorski and J. Porowski	8
М. Букала, Я. Маевский и В. Родзинский — Прибор для определения кривых состава жидких смесей	94	Apparatus for Determining Curves of Composition of Liquid Mixtures — by M. Buwała, J. Majewski and W. Rodziński	9
З. Бучковский и Г. Лянгэ — Производные фурфурала в качестве лечебных средств	98	Pharmaceuticals from Furfural, Part I — by Z. Buczkowski and J. Lange	9
В. Кемуля, А. Хуляницкий и С. Рубэль — Колориметрическое определение железа в цинке	99	Colorimetric Determination of Iron in Zinc — by W. Kemula, A. Hulanicki and S. Rubel	9
В. Кемуля, А. Хуляницкий и С. Рубэль — Определение примесей свинца, кадмия, олова и железа в цинке	102	Determination of Admixtures of Lead, Cadmium, Tin and Iron in Zinc — by W. Kemula, A. Hulanicki and S. Rubel	10
А. Дорабяльская — Научная Сессия Польской Академии Наук, посвященная Марии Кюри-Склодовской	106	Scientific Session of the Polish Academy of Science in Honour of Maria Skłodowska-Curie	10
ПОЧТОВЫЙ ЯЩИК	108	LETTERS TO THE EDITOR	10
БИБЛИОГРАФИЯ		BIBLIOGRAPHY	

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

Cena numeru 9— zł.

Zamówienia na prenumeratę oraz wpłaty przyjmują wszystkie urzędy pocztowe i listonosze

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

Na okresy miesięczne — co miesiąc.

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

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

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

Dotyczy to przyjmowania prenumeraty przez urzędy pocztowe i listonoszy.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

Komitet Redakcyjny: mgr Karol Akerman, mgr inż. Marian Axt, mgr inż. Tadeusz Borucki, prof. dr Stanisław Bretsznajder, mgr inż. Maria Głowacka, mgr inż. Stanisław Miernik, mgr inż. Bolesław Szatański, prof. dr Wojciech Świętosławski, prof. dr Tadeusz Urbański, mgr inż. Wacław Zieliński

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

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

Nakład 2.950 egz. Papier. druk. sat. kl. V, 60 g, 86×122.

Oddano do składania 23.12.54. Podpisano do druku 12.3.55.

Druk ukończono 16.3.55 Drukarnia im. Rewolucji Październikowej, Warszawa. Zam. 1709c/54. B-6-1656.

Zarys organizacji i uporządkowania gospodarki ściekami w przemyśle chemicznym

W. Nowakowski

Ministerstwo Przemysłu Chemicznego



628.54:66.013

Rozbudowa przemysłu mającego stać się głównym źródłem bogactwa narodowego staje się niekiedy przyczyną pewnych ujemnych zjawisk, które, jeśli się ich nie dostrzeże w porę i nie zastosuje odpowiednich środków zaradczych, mogą doprowadzić do powstania bardzo szkodliwych, a nawet groźnych skutków. Tym szkodliwym elementem zakłócającym harmonijną rozbudowę przemysłu są wody odpływowe zakładów produkcyjnych, czyli tzw. ścieki przemysłowe. Zagadnienie to, niedoceniane i niedostrzegane w okresie przedwojennym, urosło obecnie, wobec przestawienia naszego pionu gospodarczego na przemysłowy, do rzędu wielkości problemów zasadniczych, domagających się jak najpilniejszego rozwiązania.

Czasy, w których budowa zakładów przemysłowych zależała jedynie od względów ekonomicznych, należą już do niepowrotnej przeszłości.

Zakład produkcyjny nie może zanieczyszczać okolicy szkodliwymi wyziewami oraz produkcyjnymi wodami odpływowymi. Te ostatnie odprowadzane do rzek i stawów powodować mogą ich zanieczyszczenie w tak wysokim stopniu, że właściwa dla danego odbiornika flora i fauna ulega częstokroć całkowitemu zniszczeniu. Skutkiem tego woda taka traci zupełnie zdolność do samooczyszczania, zaczynają powstawać w niej procesy gnilne, rozwijać się mogą przy tym różne szkodliwe bakterie itp. Taki staw względnie rzeka staje się wówczas rozsadanikiem niebezpiecznych chorób, woda zaś nie nadaje się do żadnego użytku.

Rozbudowa starych niewłaściwie zlokalizowanych zakładów przemysłowych może prowadzić do podobnych skutków jak wyżej opisane, stąd też problem przemysłowych wód ściekowych występuje ostrzej w zakładach starych, aniżeli w nowobudowanych, przy lokalizacji których względy powyższe odgrywały należną im rolę.

W pierwszych latach powojennych zagadnienie ścieków przemysłowych nie było brane pod uwagę, gdyż wszystkie wysiłki były skierowane na uruchamianie starych i nowych zakładów przemysłowych. Lecz już ostatnie lata przyniosły wydatne pogorszenie się stanu zanieczyszczenia wód publicznych, co z kolei wywołać musiało uświadomienie sobie tego zagadnienia i konieczność podjęcia kroków zabezpieczających.

Jako pierwszy krok należy uznać wydanie 2 września 1950 r. rozporządzenia Ministra Gospodarki Komunalnej w sprawie określenia warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wpuszczane do zbiorników wód powierzchniowych i do ziemi. Rozporządzenie to jest do dziś jedynym obowiązującym przepisem, jakkolwiek wiele zawartych w nim postanowień nie zostało wypełnione nawet w części.

Realizacja tego rozporządzenia przez przemysł napotyka bowiem na zasadnicze trudności, których rozwiązanie może dać dopiero przyszłość.

Zasadniczą i podstawową trudnością jest przede wszystkim brak metod właściwego oczyszczania ścieków przemysłowych.

Niewątpliwą przyczyną takiego stanu rzeczy są dotychczasowe zaniedbania w rozwoju dziedziny technologii wody i ścieków.

Zaniedbania te pochodzą jeszcze z okresu międzywojennego i ciągną się dalej, a dzisiaj jesteśmy dopiero w obliczu pierwszych kroków, które zarysowują właściwy rozwój tej dziedziny.

Skutkiem takiego stanu rzeczy przemysł krajowy ma przed sobą trudne zadanie wypełnienia rozporządzenia Ministra Gospodarki Komunalnej z 2.IX.1950 r. przy jednoczesnym prawie

zupełnym braku środków. Podstawowe braki można streścić w następujących punktach:

1. brak metod oczyszczania ścieków przemysłowych,
2. brak kadr do rozwiązywania tych zagadnień od strony naukowej i projektowej,
3. brak odpowiednich materiałów i urządzeń do budowy oczyszczalni ścieków,
4. brak doświadczonych wykonawców.

Braki wymienione w p. 1 i 2 są oczywiście najbardziej podstawowe, gdyż wszelkie rozwiązania muszą mieć swój początek w istnieniu odpowiednio przygotowanych kadr naukowych oraz biur projektowych i odpowiednio wyposażonych laboratoriów, gdzie personel naukowy mógłby opracowywać rozwiązania właściwego oczyszczania ścieków na podstawach naukowych.

Istniejąca nieliczna grupa krajowych specjalistów na skutek dawniejszych zaniedbań i braku rozwoju tej dziedziny w kraju nie posiada należytego doświadczenia i nie może w pełni służyć gotowymi koncepcjami rozwiązań dla poszczególnych przypadków.

Z powyższych rozważań jasno wynika, że konieczne jest powzięcie w najbliższej przyszłości pewnych najważniejszych koncepcji organizacyjnych, które mogłyby w jak najkrótszym czasie doprowadzić do zlikwidowania dotychczasowych zaniedbań w tej dziedzinie oraz zapewnić jej należyty rozwój.

Jak widać z ostatnich rozporządzeń władz oraz dyskusji międzyresortowych, istnieje tendencja, aby zagadnienia związane z oczyszczaniem ścieków w poszczególnych gałęziach przemysłu były rozwiązywane własnymi siłami i we własnym zakresie (resortu). Z drugiej strony istnieje koncepcja utworzenia centralnej międzyresortowej instytucji, która by za pomocą swych organów organizowała sprawę gospodarki wodą i ściekami (jako zagadnienia nierozłączne) oraz inicjowała potrzebne badania naukowe itp. W ten sposób rozwój zagadnienia oczyszczania ścieków oraz gospodarki wodą miałby szanse należytego rozwoju pod jednolitym kierownictwem zarówno pod względem opracowania metod jak również i wykonawstwa. Koncepcje te, zdaniem niektórych specjalistów najracjonalniejsze, nie zyskały sobie jeszcze odpowiedniego gruntu do realizacji i są raczej brane pod uwagę jako rozwiązanie dla najbliższej przyszłości.

Obecne zamierzenia organizacyjne, jak to już wspomniano, idą w kierunku decentralizacji wysiłków poszczególnych resortów nad rozwiązaniem zagadnień oczyszczania ścieków.

Na tle ogólnej niepomysłnej sytuacji, w jakiej znajdują się zagadnienia gospodarki ściekami w szeregu gałęzi naszego przemysłu, przemysł chemiczny posiada do rozwiązania bodaj najtrudniejsze zadanie, zarówno pod względem jakościowym jak również ilościowym. Pod względem jakościowym ścieki zakładów chemicznych obok wielkiej różnorodności substancji, które je zanieczyszczają, posiadają charakter bardzo specyficzny i są zazwyczaj bardzo przykre oraz pogarszają znacznie jakość wody odbiornika.

Zadanie to jest specjalnie trudne wobec stale wzrastającej ilości zakładów przemysłu chemicznego oraz różnorodności ich produkcji.

Nie mniej jednak akcja długo — i krótkofalowa mająca na celu rozwiązanie zagadnienia oczyszczania ścieków została rozpoczęta, jakkolwiek wyniki tej akcji mogą dać wyraźny efekt dopiero po kilku latach.

Rozporządzenie Prezesa Rady Ministrów z 23 czerwca 1954 r. stworzyło podstawę do wydania zarządzeń w poszczególnych resortach i ujęcia tej akcji w realne formy wykonawcze. W resorcie przemysłu chemicznego zarządzenie Ministra Przemysłu Chemicznego z 31 sierpnia 1954 r. ujęło organizacyjnie prawie kompletnie całokształt tych zagadnień w bardzo szerokim zakresie.

W celu stworzenia własnych kadr zorientowanych w zagadnieniach oczyszczania ścieków przemysłowych zostały zainicjowane kursy szkoleniowe dla osób prowadzących gospodarkę ściekową w zakładach. Kurs taki dla przemysłu włókien sztucznych odbył się już w 1954 r. w Łodzi. Dalsze kursy zarówno dla innych branż przemysłu chemicznego jak dla personelu naukowego i biur projektowych są w przygotowaniu. W Instytucie Chemii Ogólnej istnieje komórka badawcza, której zadaniem jest opracowywanie metod oczyszczania ścieków mających znaczenie dla różnych branż przemysłu i różnych zakładów, jak np. zagadnienia odfenolowania ścieków lub usuwania z nich nitrozwiazków itp.

Instytuty branżowe zostały zobowiązane do włączenia do swej tematyki specjalnej również tematów dotyczących poprawy gospodarki ściekami w poszczególnych zakładach przemysłowych. W instytutach tych zostały powołane zespoły badawcze, które winny współdziałać w poszczególnych zakładach z personelem miejscowym w kierunku dokładnego rozeznania wypuszczanych przez zakład ścieków pod względem jakościowym i ilościowym. Takie dokładne rozeznanie służyć będzie jako podstawa do opracowania najwłaściwszej koncepcji technologicznej oczyszczalni ścieków. Zadaniem instytutów jest wszczecie prac nad poszukiwaniem takiej koncepcji, która po laboratoryjnym opracowaniu i wypróbowaniu w skali pół-, względnie ćwierćtechnicznej mogłaby być oddana jako metoda do właściwego biura projektowego, które nada jej formę realizacji.

Zadanie, jakie spada na instytuty w tej sprawie, posiada najbardziej zasadnicze znaczenie i byłoby karygodnym błędem traktowanie tych zadań jako nawiasowych i drugoplanowych.

Instytuty branżowe powinny zrozumieć, że rozwiązanie zagadnienia ścieków w poszczególnych przemysłach jest nie mniej ważne niż przygotowywanie uruchomienia nowych produkcji. Często bowiem rozbudowa istniejących zakładów będzie niemożliwa bez uprzedniego rozwiązania właściwego oczyszczania istniejących ścieków produkcyjnych.

Wymienione zarządzenie Ministra Przemysłu Chemicznego powołało w zakładach przemysłowych zespoły inżynieryjno-techniczne oraz osoby odpowiedzialne za gospodarkę wodą i ściekami zakładów. Obszerna instrukcja wyszczególnia zakres zadań poszczególnych osób. Należy przy tym zaznaczyć, że sprawa ta nie jest jeszcze ostatecznie ujęta organizacyjnie. W zależności od potrzeb poszczególnych zakładów mogą występować różnice w sposobie organizacyjnego usytuowania placówki wodno-ściekowej oraz organizacyjnego przydziału osoby odpowiedzialnej za gospodarkę ściekami.

W dużych zakładach (kombinatach) może powstać odpowiedni dział, w zakładach o średniej wielkości zagadnienia te może prowadzić specjalnie wyznaczona osoba i wreszcie w zakładach małych zagadnienia ścieków mogą stanowić tylko część obowiązków pracownika zajmującego się przy tym również innymi zagadnieniami.

Wprawdzie zarządzenie zaleca zorganizowanie takiej placówki w komórkach energetycznych względnie energetyczno-mechanicznych, jednak przy typowaniu osób do zajmowania się zagadnieniami ścieków należy mieć w pierwszym rzędzie na uwadze takie usytuowanie organizacyjne, które zapewni jak najlepsze i najbardziej operatywne prowadzenie tych spraw.

Powołane w zakładach zespoły inżynieryjno-techniczne mają za zadanie przeanalizować szczegółowo całość dotychczasowej gospodarki ściekami, rozważyć wszystkie potrzeby zakładów pod tym kątem widzenia oraz inicjować celowe i potrzebne zmiany w dotychczasowym sposobie pracy, które mogą dać poprawę jakości ścieków względnie zmniejszenie ich ilości.

Zespoły te zostały powołane w tym celu, aby przez kolektywne omawianie i rozważanie zagadnień ściekowych zakładów wyłonić wszystkie istniejące problemy, trudności i zaniedbania dotyczące gospodarki ściekami oraz pobudzić inicjatywę zmierzającą do poprawienia istniejącego złego stanu tej gospodarki. Zadania zespołu są bardzo poważne i posiadają rozległy zasięg. Winny one bowiem brać pod uwagę nie tylko konieczność opracowań procesów długofalowych, lecz

także możliwości doraźnej poprawy sytuacji przez zmiany w sposobie odprowadzania ścieków poza granice zakładu, jak również przez zmiany w technologii procesów produkcyjnych. Zmiany w technologii procesów poczynione pod kątem widzenia poprawy gospodarki ściekami mogą dać często efekt znacznie dalej idący i być przyczyną zarówno oszczędności surowców jak i produktów.

Do współpracy z zespołami inżynieryjno-technicznymi zakładów występują zespoły badawcze instytutów. Współdziałanie obu tych zespołów powinno dać efekty w postaci wniosków przedstawionych dyrekcji zakładu i wreszcie centralnemu zarządowi przemysłu. Centralny zarząd po przeanalizowaniu przedstawionych wniosków zatwierdza je i poleca ich wykonanie umieszczając w planie inwestycyjnym odpowiednie pozycje i zabezpieczając potrzebne na ten cel środki finansowe.

Zespoły inżynieryjno-techniczne powinny się składać z kierowników działów produkcyjnych, technologów, mechaników, inżynierów i techników lądowo-wodnych, a więc z przedstawicieli wszystkich specjalności zawodowych zainteresowanych zagadnieniem gospodarki ściekami. Taki kolektyw jest w stanie jak najwszechstronniej ująć zagadnienie i szukać rozwiązań na różnych drogach. Należy wyrazić nadzieję że zespoły takie spełnią swe zadania z maksymalnym pożytkiem dla sprawy, do której rozwiązania zostały powołane.

Celem zapewnienia możliwie pełnego udziału wszystkich zainteresowanych sprawami ścieków biura projektowe zostały zobowiązane do utrzymywania w powyższych sprawach bezpośredniego kontaktu z zakładami.

Do oceny wniosków opracowywanych przez zespoły należy wciągać przedstawicieli biur projektowych pracujących dla danych zakładów. W ten sposób biura projektowe uzyskują dodatkowe koncepcje mogące z kolei wpłynąć na sposób i kierunek opracowania zasadniczego projektu. Z drugiej zaś strony zakłady będące inwestorem mogą dzięki tym bezpośrednim kontaktom mieć większy wpływ na sposób opracowania i koncepcję projektu.

Wszelkie niezgodności pomiędzy inwestorem i projektantem winny być kompletnie usunięte tak, aby na posiedzeniu K. O. P. I. inwestor i projektant reprezentowali wspólne stanowisko. Do niepowrotnej przeszłości winny należeć takie posiedzenia K. O. P. I., na których projektant referował projekt niezgodny z życzeniem i wymaganiami zakładów inwestujących, centralny zarząd zaś reprezentował jeszcze trzecie stanowisko. Tego rodzaju niedociągnięcia organizacyjne są przyczyną ogromnej straty czasu i energii biur projektowych, którym odrzuca się często rezultaty kilkuletniej pracy jako idące w złym kierunku.

W omawianym zarządzeniu znalazł wreszcie swój wyraz postulat niezmiernie wagi, że żaden projekt nowej produkcji (względnie rozbudowy starej) nie może być przyjęty przez K. O. P. I., jeśli nie zawiera rozwiązania oczyszczania względnie unieszkodliwiania ścieków. Postulat ten zapobiega na przyszłość powstawaniu nowych problemów związanych z zanieczyszczaniem zbiorników wodnych przez ścieki produkcyjne zakładów. Tego rodzaju postanowienie stało się możliwe dzięki społecznym aspektom dominującym w gospodarce socjalistycznej w przeciwieństwie do gospodarki kapitalistycznej, gdzie jedynymi czynnikami są względy ekonomiczne.

W celu stworzenia odpowiedniego nastawienia w stosunku do zagadnień ściekowych w resorcie zarządzenie zobowiązuje Departament Głównego Mechanika i Energetyka do zwołowania kwartalnych konferencji roboczych z przedstawicielami centralnych zarządów i zainteresowanych zakładów przemysłowych. Na konferencjach tych mogą być poruszone różne bieżące sprawy związane z gospodarką ściekami w skali zakładów, centralnych zarządów a nawet resortu. Tematy stanowić mogą także ewentualne wnioski i koncepcje organizacyjne poprawy dotychczasowych schematów, referaty ogólne, specjalne itp.

Taka wymiana myśli w sprawie gospodarki ściekami w resorcie może, oprócz rozwijania świadomości uczestników konferencji, stać się w przyszłości załącznikiem nowych, lepszych koncepcji organizacyjnych.

W ten sposób zarządzenie Ministra Przemysłu Chemicznego z 31.VIII.1954 r. stwarza ramy organizacyjne, przy czym do akcji włączone zostają wszystkie elementy twórcze i wykonawcze jakimi są: instytuty badawcze, biura projektowe, fachowy personel zakładów oraz jednostki organizacyjne na różnych szczeblach.

Do realizacji tej doniosłej akcji konieczne są odpowiednio przygotowane kadry. Niestety kadr tych w obecnej chwili nie

posiadamy w wystarczającej ilości. Wyższe szkolnictwo zawodowe także nie jest jeszcze w możności dostarczyć tych kadr w najbliższych latach. Zagadnienie oczyszczania ścieków w przemyśle chemicznym musi być rozwiązywane przez odpowiednio wyspecjalizowanych chemików znających zarówno technologię procesów produkcyjnych jak również specjalną metodykę oczyszczania ścieków. Jednakże na wydziałach chemicznych politechnik brak tego kierunku specjalizacji. Szkolenie kadr w dziedzinie technologii wody i ścieków odbywa się obecnie tylko na wydziałach inżynierii sanitarnej, skąd absolwenci kierują się głównie do zawodów niezwiązanych z produkcją przemysłową.

W ten sposób, pomimo istnienia katedr technologii wody i ścieków na politechnikach, przemysł jest w dalszym ciągu pozbawiony koniecznych kadr inżynierskich.

Wydaje się, że jedynie stworzenie magisterium technologii wody i ścieków na wydziałach chemicznych mogłoby zaradzić złemu i dostarczyć odpowiednio wyspecjalizowane kadry zarówno dla eksploatacji urządzeń oczyszczających wodę i ścieki w zakładach przemysłowych, jak również dla instytutów badawczych oraz biur projektowych. Na obecnym etapie rozwoju omawianej dziedziny w pierwszej kolejności muszą być opracowane metody oczyszczania względnie nieszkodliwiania ścieków w oparciu o dobrą znajomość technologii procesów wytwórczych. Sprostac temu zadaniu będą w możności tylko chemicy i to zarówno dla potrzeb przemysłu chemicznego jak również i dla innych przemysłów, w których zagadnienie to odgrywa wybitną rolę.

Sprawa odpowiedniego zorganizowania studiów pod kątem widzenia wymienionych potrzeb jest więc sprawą, której realizacja winna być postanowiona już w najbliższym roku akademickim.

Jednak rezultaty akcji na tym odcinku wystąpią dopiero po paru latach, natomiast prace nad rozwiązaniem trudnej sytuacji związanej z zanieczyszczaniem zbiorników wodnych muszą być podejmowane natychmiast. Dlatego należy rozpocząć bezzwłocznie szkolenie kadr we własnym zakresie resortu w ramach centralnych zarządów pod kątem widzenia potrzeb poszczególnych branż wytwórczości przemysłowej.

Wraz ze szkoleniem należy prowadzić w istniejących placówkach badawczych prace badawcze nad opracowaniem właściwszych metod oczyszczania ścieków.

Instytuty posiadające personel wyszkolony w prowadzeniu prac badawczych w innych dziedzinach winny pomimo braku specjalistów rozpocząć prace nad metodami oczyszczania ścieków. Nie ma bowiem ani chwili czasu do stracenia, pozostawienie zaś tych problemów bez należytego rozwiązania może być przyczyną coraz to większych trudności. Celem rozłoczenia fachowej opieki nad tymi pracami oraz celem zapewnienia im należytego poziomu naukowego a także w celu uniknięcia niepotrzebnego błędzenia i straty czasu do współpracy wciągnąć nielicznych obecnie specjalistów w tej dziedzinie.

Opracowanie metod oczyszczania ścieków musi być jednak oparte o istniejące normy dopuszczalnego zanieczyszczenia ściekami zbiorników wodnych, nad którymi położone są poszczególne zakłady.

Jest bowiem jasne, że innego stopnia oczyszczania ścieków należy żądać od zakładu przemysłowego położonego nad niewielką rzeką, z której woda służy jednocześnie w tym samym rejonie do celów pitnych i sanitarnych, aniżeli od niewielkiego zakładu położonego nad dużą rzeką w jej dolnym biegu.

Opracowanie takich norm wydaje się konieczne z punktu widzenia celowości inwestycji dotyczących oczyszczalni ścieków w zakładach w związku z własnościami zbiornika wodnego będącego odbiornikiem ścieków tego zakładu.

Zadanie opracowania takich norm winno być przedmiotem prac rejonowych Instytutów Gospodarki Komunalnej jako najbardziej powołanych rzeczowo.

Ta niewątpliwie trudna i żmudna praca powinna być jednak prowadzona, gdyż stawianie zbyt daleko idących wymagań co do czystości ścieków przemysłowych jest najczęściej nierealne, a niekiedy także zbyteczne.

Zakłady przemysłowe położone w południowej części kraju będą zmuszone przyjąć znacznie ostrzejsze normy, aniżeli położone w środkowej, względnie północnej części. Czynnikiami decydującymi winny być jednak zanieczyszczenia oraz przeznaczenie zbiornika wodnego przy uwzględnieniu możliwości zakładów. Może bowiem wystąpić problem bądź to zrezygnowania z czystości wody w zbiorniku wodnym i uznania go za „przemysłowy”, bądź też ograniczenia produkcji względnie

nawet zamknięcia zakładów. Pomijanie milczeniem tego rodzaju drażliwych spraw nie prowadzi do żadnego celu, a sprzyja tylko coraz to dalej idącym nieporozumieniom. Lepšie stanowczo wydaje się otwarte postawienie tych zagadnień i ostateczne ich wyjaśnienie.

Ponieważ, jak to już podkreślono, w kraju brak jest specjalistów, posiadających wystarczające doświadczenie w stosowaniu różnych nawet już istniejących metod, konieczne wydaje się budowanie półtechnicznych stacji oczyszczania ścieków opartych na różnych sposobach technologicznych. Tylko w ten sposób, praktycznie biorąc, można będzie zdobyć potrzebne doświadczenie oraz skrócić czas przygotowania nowych metod. Pieniądże wydatkowane na te cele mogą się przyczynić do oszczędności wydatków na wieloletnie prace badawcze w poszukiwaniu nowych metod oraz pozwolą uniknąć strat mogących powstać przez budowę dużych instalacji niedostatecznie sprawdzonych w działaniu.

Jakkolwiek sytuacja w omawianej dziedzinie nie jest pomyślna i brak doświadczenia w powyższych zagadnieniach jest naszą podstawową bolączką, to jednak na niektórych odcinkach istnieją możliwości przeprowadzenia pewnych poczynąń, które mogłyby zapewnić częściową poprawę sytuacji. Istnieją bowiem takie typy oczyszczalni ścieków, których realizacja nie wymaga długotrwałych badań. Do takich należą np. osadniki, neutralizatory i niektóre inne elementy oczyszczalni ścieków. Jakkolwiek nie rozwiązują one całości zagadnienia, to jednak budowa ich jest możliwa „od zaraz”, przez co można uzyskać chociaż częściową poprawę jakości ścieków. W oczekiwaniu na pełne rozwiązanie oparte o naukowe badania należałoby prowadzić jednak budowę tych elementów, tym bardziej jeśli będą one wchodzić w skład przyszłej pełnej oczyszczalni.

Należy więc uważać za obowiązek poznanie i uruchomienie urządzeń oczyszczalni istniejących, a dotychczas nieczynnych. W przypadku braku dostatecznego rozeznania należy uciec się do pomocy biur projektowych oraz instytutów specjalnych.

Jest oczywiste, że trzeba liczyć przede wszystkim na własne siły, nie znaczy to jednak, aby przy rozwiązywaniu istniejących w tej dziedzinie trudności nie korzystać z dorobku, jaki istnieje za granicą. Oprócz studiowania bieżącej literatury fachowej wydaje się niezbędne konieczne, aby krajowi specjaliści lub kandydaci do tego zawodu mieli możliwość odbywania praktyk zagranicznych w zakresie swej specjalności. Przyspieszy to niewątpliwie dojrzewanie kadr krajowych oraz zapobiegnie często niewłaściwemu wyborowi metody teoretycznie dobrej, a która nie zdała egzaminu w zastosowaniu praktycznym. Celowość tego rodzaju wyjazdów nie wymaga szerszego udowadniania.

Reasumując wszystko co powiedziano wyżej należy stwierdzić, że zły stan w dziedzinie oczyszczania ścieków przemysłu chemicznego musi być rozpatrywany na tle ogólnych braków i zaniedbań, jakie istnieją w tej dziedzinie w odniesieniu do całości przemysłu.

Przedstawiony tu pokrótce zarys poczynąń organizacyjnych poczynionych w resorcie przemysłu chemicznego oraz środki zaradcze, które należałoby zastosować celem poprawy złej sytuacji na tym odcinku, mają swe źródło w sytuacji ogólnej.

Wymienione poczynanie możliwe i konieczne do przeprowadzenia celem uzyskania doraźnej poprawy wytworzonej sytuacji oraz rozpoczęcia akcji długofalowej, która miałaby na celu zapewnienie rozwoju tej nowej u nas dziedziny, streścić można w następujących punktach:

1. Właściwe usytuowanie organizacyjne studiów technologii wody i ścieków na wyższych uczelniach celem zapewnienia odpowiednio wyspecjalizowanych kadr dla przemysłu.
2. Szkolenie własnych kadr przemysłowych w ramach resortu.
3. Prowadzenie prac naukowo-badawczych w istniejących placówkach badawczych (instytuty) w celu opracowywania metod oczyszczania ścieków na podstawach naukowych.
4. Przeprowadzenie badań stanu zanieczyszczenia krajowych zbiorników wodnych oraz opracowanie norm ich dopuszczalnego zanieczyszczenia przez poszczególne zakłady przemysłowe.
5. Budowa półtechnicznych stacji oczyszczania ścieków wg różnych metod.
6. Uruchamianie istniejących a zaniedbanych oczyszczalni ścieków.
7. Budowa wstępnych elementów oczyszczalni, których wykonanie jest możliwe już obecnie.

8. Utrzymywanie kontaktów z zagranicą, odbywanie praktyk itp.

Na zakończenie słuszne wydaje się wyrażenie życzenia, aby wzmocnić wymianę doświadczeń krajowych w omawianej dziedzinie przez zwiększenie ilości specjalnych publikacji dotyczących np. działań, wad i zalet poszczególnych typów

Artykuły referatowe

Teoretyczne podstawy mineralizacji pęcherzyków powietrza w procesie flotacji

J. Barcicki, A. Barcicka i A. Waksmundzki

Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii U. M. C. S.
w Lublinie

622.765:66.021.97

Wstęp

Flotacja jest procesem technologicznym, który służy do oddzielania cennych składników minerałów od towarzyszącego im złoże i oparty jest na różnej zdolności przylegania drobnych cząstek minerałów do granicy faz powietrze/ciecz.

Ogromny rozwój metalurgii doprowadził do konieczności eksploatacji dużych zasobów ubogich rud i kruszców, dawniej leżących odłogiem. Ponieważ do procesów hutniczych nadają się tylko minerały o dużej zawartości procentowej metalu, wykorzystanie rud ubogich jest możliwe dopiero po ich wzbogaceniu, które w większości wypadków jest dokonywane na drodze flotacji.

Zastosowanie flotacji nie ogranicza się tylko do rud i kruszców, ale coraz częściej wkracza w dziedzinę przerobu surowców niemetalicznych jak: fosforyty, apatyty, kalcyt, fluoryt, baryt itp.

Zasadę flotacji można ująć w następującym skrócie: drobno zmieloną rudę, przepuszczaną przez klasyfikator dla zapewnienia odpowiednich wymiarów ziarna, miesza się z wodą oraz małym dodatkiem odczynnika zwanego kolektorem. Kolektor ma za zadanie nadać wzbogaconemu minerałowi takie własności powierzchniowe, aby cenny składnik mógł przyczepiać się do pęcherzyków powietrza, to jest stał się hydrofobowym.

Otrzymaną mieszaninę poddaje się aeracji polegającej na wprowadzeniu powietrza w postaci drobnych pęcherzyków, które przyczepiają się do zhydrofobizowanych dodatkami kolektora cennych składników minerału i wynoszą je na powierzchnię. Niekiedy stosuje się odwrotną flotację polegającą na zebraniu z pianą odflotowanego złoże, podczas gdy wzbogacany minerał pozostaje w maszynie.

Dla nadania trwałości pęcherzykom powietrza dodaje się do maszyny flotacyjnej środka pianącego, który umożliwia wytworzenie na powierzchni piany, obciążonej wyniesionym składnikiem. Piana ta jest zgarniana za pomocą mechanicznie napędzanych łopatek.

Do maszyny flotacyjnej oprócz kolektora i środka pianącego dodawane są odczynniki zwane regulatorami, zadaniem których jest zwiększenie selekcji flotacji i zapewnienie odpowiedniego środowiska.

Teoria procesu flotacyjnego nie znalazła do dziś dnia pełnego jednoznacznego wy tłumaczenia, pozwalającego na ilościowe ujęcie całości zagadnienia. Trudności stworzenia ogólnej teorii procesu wynikają z bardzo skomplikowanego przebiegu zjawisk, odbywających się na granicy kontaktujących ze sobą trzech faz: stałej, ciekłej i gazowej.

Teoretyczna strona flotacji związana jest ściśle z fizykochemią powierzchni. Dopiero gruntowne poznanie zjawisk i reakcji zachodzących na granicach faz może doprowadzić do pełnego zrozumienia procesu flotacyjnego wzbogacenia.

Należy stwierdzić, że technologia flotacji bazująca na empirycznych spostrzeżeniach jeszcze dzisiaj wyprzedza teorię.

Głównym i charakterystycznym zjawiskiem dla flotacji jest przyczepianie się zhydrofobizowanego minerału do pęcherzyków powietrza zwane inaczej mineralizacją tych pęcherzyków.

Omówienie powyższego zagadnienia od strony fizykochemicznej jest treścią niniejszego artykułu.

istniejących już w poszczególnych zakładach oczyszczalni ścieków.

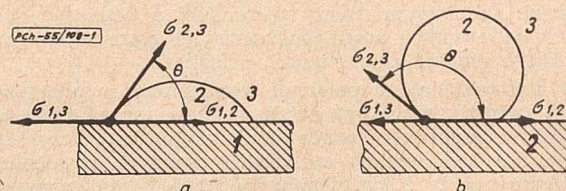
Publikacje tego rodzaju, poza udostępnieniem krajowych doświadczeń szerszemu ogółowi pracowników zainteresowanych tymi zagadnieniami, stworzyłyby również atmosferę sprzyjającą rozwojowi tej dziedziny, której dotychczasowe zaniechanie odczuwamy dzisiaj tak dotkliwie.

Zwilżanie na granicy rozdziału trzech faz

Wyniki doświadczalne wzbogacania na drodze flotacji wskazują na bezpośrednią zależność zdolności flotacyjnej minerału od jego zwilżalności. Flotacji bowiem ulegają ciała mniej lub więcej niezwilżalne wodą, to jest wykazujące własności hydrofobowe. Stąd też większość powstających teorii szukała powiązania tych zjawisk ze sobą.

Miarą zwilżalności jakiegokolwiek ciała stałego przez cieć jest tzw. kąt zwilżania (lub inaczej kąt graniczny).

Wyobraźmy sobie, że na powierzchni ciała stałego znajduje się kropla cieczy. Kształt kropli, jaki przyjmie cieć zwilżająca dane ciało stałe przedstawia rys. 1a. Zaś kształt kropli



Rys. 1

na powierzchni niezwilżającej się daną cieczą pokazany jest na rys. 1b.

Kąt zwilżania Θ przyjęto mierzyć poprzez cieć.

$\sigma_{1,2}$ oznacza wektor napięcia powierzchniowego na granicy faz ciało stałe/cieć.

$\sigma_{1,3}$ wektor napięcia powierzchniowego na granicy faz ciało stałe/gaz.

$\sigma_{2,3}$ wektor napięcia powierzchniowego na granicy faz cieć/gaz.

Jak łatwo zauważyć:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{1,3} - \sigma_{1,2}}{\sigma_{2,3}} \quad (1)$$

Gdy $\Theta < 90^\circ$, to wtedy mamy do czynienia ze zwilżaniem ciała stałego przez cieć. Natomiast gdy $\Theta > 90^\circ$, ciało stałe jest mniej lub więcej niezwilżalne.

W wypadku gdy $\sigma_{1,2} > \sigma_{1,3}$, $\cos \Theta$ przyjmuje wartości mniejsze od zera (zawarte między 0 i -1), ciało stałe jest niezwilżalne.

Na rys. 2 mamy przedstawiony sposób określania kąta zwilżania, gdy ciało stałe jest zanurzone do cieczy, a pęcherzyk powietrza jest wprowadzony tak, aby zetknął się z powierzchnią ciała stałego. Zjawisko podobne ma miejsce w procesie flotacji.

Rys. 2a przedstawia pęcherzyk powietrza w kontakcie z ciałem stałym zanurzonym do cieczy niezwilżającej. Rys. 2b przedstawia pęcherzyk powietrza w kontakcie z ciałem stałym zanurzonym do cieczy zwilżającej.

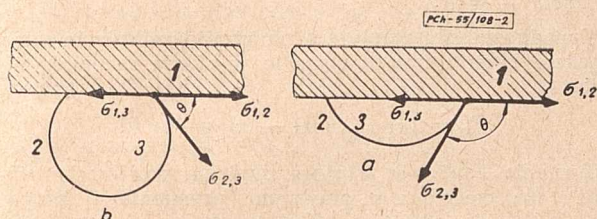
W tabeli I podane są kąty zwilżania wodą dla kilku mine-

rałów. Przedstawione wartości pochodzą z pomiarów P. Rebindera (1).

Tabela I

Minerał	Kąt zwilżania	Minerał	Kąt zwilżania
Parafina	106°	Chalkopiryt	47°
Siarka	78°	Fluoryt	41°
Talk	69°	Piryt	33°
Grafit	60°	Kalcyt	0°—10°
Molibdenit	60°	Kwarc	0°

Kształt kropli cieczy, czy też pęcherzyka powietrza oraz jego zachowanie, daje się wytłumaczyć działaniem sił adhezji i kohezji.



Rys. 2

Pracę adhezji (wzajemnego oddziaływania cząstek ciała stałego i cieczy) lub inaczej pracę zwilżania można określić biorąc algebraiczną sumę energii powierzchniowych na granicy rozdziału trzech faz:

$$W_{zw} = \sigma_{2,3} + \sigma_{1,3} - \sigma_{1,2} \quad (2)$$

Jest to tak zwane równanie Dupre'a
Ponieważ

$$\sigma_{1,3} = \sigma_{1,2} + \sigma_{2,3} \cos \Theta \quad (3)$$

to otrzymujemy podstawiając wzór 3) do wzoru 2)

$$W_{zw} = \sigma_{2,3}(1 + \cos \Theta) \quad (4)$$

Wzór 4) przedstawia nam pracę zwilżania ciała stałego przez ciecz.

Gdy $\Theta = 0$, to $W_{zw} = 2\sigma_{2,3}$. Oznacza to, że siły przyciągania między drobinami cieczy i ciała stałego (adhezja) oraz drobinami samej cieczy (kohezja) są jednakowe.

Przedstawiony wzór 4) nie pozwala rozpatrzyć takiego wypadku, gdy siły adhezji są większe od sił kohezji i ciecz rozlewa się całkowicie po powierzchni w postaci jednomo-
lekularnej warstwy nie tworząc kąta granicznego. Niemożność stosowania wzoru 4) dla takiego wypadku wynika stąd, że $\cos \Theta$ nie może przyjmować wartości większych od 1.

Kąt zwilżania $\Theta > 90^\circ$ powoduje zależność $W_{zw} < \sigma_{2,3}$

W krańcowym wypadku gdy $\Theta = 180^\circ$, $W_{zw} = 0$ i nie mamy żadnego oddziaływania cząstek ciała stałego i cieczy.

Poszukując związku między zdolnością flotacyjną a wartością kąta P. Rebinder wykazał (2), że wzrost wartości Θ polepsza zdolność flotacyjną minerału i że wartość Θ może być w pewnym sensie miarą tej zdolności. Dodatek kolektora wpływa na zwiększenie kąta granicznego czyniąc minerał hydrofobowym. Dodatek depresora działa przeciwnie, hydrofilizując powierzchnię minerału i zmniejszając wartość kąta Θ (3).

Histeresa z wilżania

Przy naniesieniu kropli cieczy na powierzchnię ciała stałego następuje rozlewanie się cieczy po powierzchni, oczywiście w stopniu określonym wielkością zwilżalności czyli kątem Θ . Utworzony kąt zwilżania nie jest od pierwszej chwili stały, lecz zmienia się w czasie przybierając wartości między dwoma wielkościami skrajnymi. Wartości kąta zwilżania Θ mogą być różne w zależności od tego czy ciecz spływa czy wpływa na powierzchnię ciała stałego.

Zjawisko przeciwdziałania osiągnięciu równowagi przy zwilżaniu ciała stałego nosi nazwę histeresy zwilżania. Histeresa zwilżania zależy od czasu kontaktu cieczy z po-

wierzchnią ciała stałego. Zmniejsza się ona ze wzrostem gładkości powierzchni.

Zwilżanie powierzchni zachodzi pod wpływem wypadkowej siły f.

$$f = \sigma_{1,3} - \sigma_{1,2} - \sigma_{2,3} \cos \Theta' - \varphi > 0 \quad (5)$$

i przerywa się w chwili, gdy $f = 0$

$$\cos \Theta' = \frac{\sigma_{1,3} - \sigma_{1,2}}{\sigma_{2,3}} - \frac{\varphi}{\sigma_{2,3}} \quad (6)$$

φ = siła wywołana histerezą

Θ = kąt graniczny przed osiągnięciem stanu równowagi.

Gdy kąt Θ' osiągnie swą wartość ostateczną Θ , mamy następującą zależność:

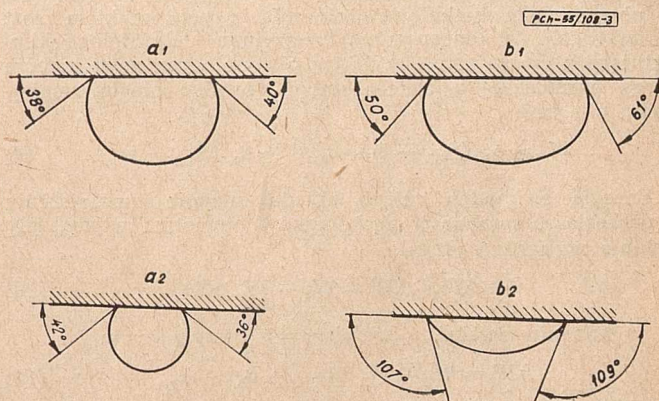
$$\cos \Theta' = \frac{\sigma_{1,3} - \sigma_{1,2}}{\sigma_{2,3}} - \frac{\varphi}{\sigma_{2,3}} < \cos \Theta = \frac{\sigma_{1,3} - \sigma_{1,2}}{\sigma_{2,3}} \quad (7)$$

z której wynika, że kąt $\Theta' > \Theta$.

Mimo licznych prac poświęconych histerezie zwilżania brak jeszcze pełnego wyjaśnienia tego zjawiska.

Rebinder przy badaniach nad histerezą zwilżania oraz nad jej związkiem ze zdolnością flotacyjną, wprowadził pojęcie „statycznej” i „kinetycznej” histeresy zwilżania (4, 5, 6).

Histeresą „statyczną” nazywa opóźnienie w osiągnięciu równowagi dla danych warunków zwilżania, czyli utworzenia właściwego kąta zwilżania Θ . Jako „kinetyczną” histerezę zwilżania określa Rebinder zdolność do przeciwstawiania się przesunięciu konturu zetknięcia pęcherzyka z powierzchnią minerału. Inaczej mówiąc granicy zetknięcia trzech faz, wywołanego siłą działającą stycznie do powierzchni ciała stałego.



Rys. 3

Rysunek 3 (wg Rebindera) ilustruje wpływ kolektora oraz depresora (to jest odczynnika obniżającego zdolność flotacyjną określonego minerału) na histerezę zwilżania. Rys. 3a₁ — przedstawia pęcherzyk powietrza przyczepiony do powierzchni minerału zanurzonego do wody z dodatkiem depresora. Przy odessaniu części powietrza z pęcherzyka — rys. 3a₂ widać, że zmniejszył się pęcherzyk i kontur zetknięcia, zaś kąt graniczny pozostał prawie bez zmiany. Dodatek depresora obniżył histerezę w tym wypadku prawie do zera. Uzupełniło się to w szybkim ustalaniu kąta granicznego i łatwym przesuwaniu granicy trzech faz. Gdy doświadczenie przeprowadzono po dodaniu do wody kolektora (rys. 3b₁ i rys. 3b₂) stwierdzono, że odessanie części powietrza z pęcherzyka nie powoduje przesuwania i zmniejszania konturu zetknięcia minerału i pęcherzyka, wzrasta natomiast kąt graniczny.

Odessanie części powietrza z pęcherzyka spowodowało naturalną jego dążność pod wpływem energii powierzchniowej do zmniejszania całkowitej powierzchni, a tym samym i powierzchni styku z fazą stałą. Jest to przyczyna powstawania siły stycznej do płaszczyzny ciała stałego, która usiłuje przesunąć i zmniejszyć kontur zetknięcia z minerałem. Procesowi temu przeciwdziała zjawisko histeresy „kinetycz-

nej" zmniejszając lub nie dopuszczając do przesunięcia i skrócenia granicy trzech faz.

Jak widać z doświadczeń Rebindera, dodatek kolektora wpływa na zwiększenie histerezy zwilżania. Również dodatek regulatorów, jak depresory i aktywatory, wpływa w swoisty sposób na histerezę. Posiada to duży wpływ na niektóre stadia mineralizacji pęcherzyków powietrza w procesie flotacji.

Termodynamiczne podstawy mineralizacji pęcherzyków powietrza

Samoczynne przyczepianie się pęcherzyków powietrza i minerałów zgodnie z prawami termodynamiki jest możliwe tylko w tym wypadku, gdy towarzyszy jemu ubytek swobodnej energii układu (7).

Rozpatrzmy więc od strony energetycznej układy:
a) utworzone z pęcherzyka powietrza znajdującego się w cieczy oraz minerału zanurzonego do cieczy,

b) agregatu minerał/pęcherzyk kontaktującego z fazą ciekłą. Zmiany energii swobodnej tych układów będą oczywiście związane ze zmianami ich energii powierzchniowej.

Oznaczając:

$S_{2,3}$ = powierzchnia granicy faz ciecz/gaz
 $\sigma_{2,3}$ = napięcie powierzchniowe na granicy faz ciecz/gaz
 $S_{1,2}$ = powierzchnia granicy faz ciało stałe/ciecz
 $\sigma_{1,2}$ = napięcie powierzchniowe na granicy ciało stałe/ciecz
 $\sigma_{1,3}$ = napięcie powierzchniowe na granicy ciało stałe/gaz
możemy wyrazić energię swobodną układu: pęcherzyk powietrza/ciecz przy pomocy następującego wzoru:

$$W_1 = \sigma_{2,3} S_{2,3} + \sigma_{1,2} S_{1,2} \quad (8)$$

Swobodną energię agregatu pęcherzyk powietrza/minerał zanurzonego w cieczy oznaczmy W_2 i określimy zakładając, że powierzchnia zetknięcia minerału z pęcherzykiem jest równa 1 cm^2 . W ten sposób powierzchnia ciała stałego kontaktująca z cieczą zmniejszyła się o 1 cm^2 oraz powierzchnia cieczy graniczącej z ciałem stałym również uległa zmniejszeniu o 1 cm^2 .

$$W = \sigma_{2,3}(S_{2,3} - 1) + \sigma_{1,3} 1 + \sigma_{1,2}(S_{1,2} - 1) \quad (9)$$

Energia swobodna całego układu ulegnie zmniejszeniu w procesie mineralizacji pęcherzyków powietrza wtedy, gdy zostanie wykonana praca:

$$-\Delta F = \Delta W = W_1 - W_2 > 0 \quad (10)$$

Po wykonaniu działań algebraicznych otrzymujemy:

$$\Delta W = W_1 - W_2 = \sigma_{1,2} + \sigma_{2,3} - \sigma_{1,3} \quad (11)$$

Ponieważ

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{1,3} - \sigma_{1,2}}{\sigma_{2,3}} \text{ oraz } \sigma_{1,2} - \sigma_{1,3} = -\sigma_{2,3} \cos \Theta,$$

to dla ΔW otrzymujemy wartość:

$$\Delta W = \sigma_{2,3} - \sigma_{2,3} \cos \Theta = \sigma_{2,3}(1 - \cos \Theta) \quad (12)$$

Z przedstawionego powyżej wzoru jest widoczne, że ubytek swobodnej energii przy mineralizacji pęcherzyków powietrza będzie wzrastał w miarę zwiększania się kąta zwilżania Θ .

Podstawowe równanie równowagi sił działających na agregat pęcherzyk/minerał

Cechą charakterystyczną procesu flotacji jest przyczepianie się wzajemne ziaren minerału i pęcherzyków powietrza. Utworzone w ten sposób kompleksy składające się z minerału i pęcherzyków posiadają ciężar właściwy mniejszy niż woda i dzięki temu są wynoszone na powierzchnię.

Zależność między poszczególnymi siłami działającymi w stanie równowagi na pęcherzyk i powierzchnię minerału podali w roku 1932 Frumkin i Kabanow (8). Wyprowadzony

przez wyżej wymienionych autorów wzór został zmodyfikowany przez Eigelesa (9) i przedstawiony w postaci określającej zależność kąta zwilżania, nieodzownego dla zczepienia pęcherzyka o promieniu R z cząstką minerału o ciężarze q .

Równanie to zostało wyprowadzone przy założeniach, że objętość pęcherzyka powietrza jest stała, zaś siłę przyciskającą minerał do pęcherzyka stanowi pionowa składowa napięcia powierzchniowego $\sigma_{2,3}$, która działa wzdłuż konturu zetknięcia pęcherzyka z minerałem.

Jeśli oznaczmy:

r = promień konturu zetknięcia pęcherzyka i minerału
 p = ciśnienie powietrza wewnątrz pęcherzyka
 P = ciśnienie hydrostatyczne na poziomie przyczepiania się pęcherzyka i minerału,

to obwód zetknięcia pęcherzyka z minerałem będzie równy $2\pi r$. Składowa pionowa napięcia powierzchniowego $\sigma_{2,3}$ równa się $\sigma_{2,3} \sin \Theta$. Ciśnienie powietrza zawartego w pęcherzyku na powierzchni minerału ograniczoną przez obwód zetknięcia — $\pi r^2 p$. Ciśnienie hydrostatyczne na poziomie zetknięcia — $\pi r^2 P$.

Wypadkowa siła działająca na obwód zetknięcia minerału z pęcherzykiem i utrzymująca je w stanie zczepionym wyniesie:

$$F_w = 2\pi r \sigma_{2,3} \sin \Theta - (\pi r^2 p - \pi r^2 P) \quad (13)$$

Równanie Laplace'a wiążące napięcie powierzchniowe na granicy faz ciecz/gaz z głównymi promieniami krzywizny i ciśnieniem na wklęsłą i wypukłą stronę menisku możemy napisać w postaci:

$$p - P + Hg\rho = \sigma_{2,3} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (14)$$

gdzie:

H = wysokość pęcherzyka nad powierzchnią zetknięcia
 ρ = gęstość cieczy
 g = przyspieszenie grawitacyjne
 R_1, R_2 = promienie krzywizny pęcherzyka w jego głównych przekrojach.

(Wzór 13) można przedstawić następująco:

$$F_w = 2\pi r \sigma_{2,3} \sin \Theta - \pi r^2 (p - P) \quad (15)$$

Podstawiając wartość $(p - P)$ określoną z wzoru 14) do wzoru 15) po przekształceniu otrzymamy:

$$F_w = 2\pi r \sigma_{2,3} \sin \Theta - \pi r^2 \left[\sigma_{2,3} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) - Hg\rho \right] \quad (16)$$

Jeśli przyjmiemy wartość $H = 0$ (ponieważ jest ona bardzo mała w stosunku do innych wielkości), to równanie 16) ulegnie uproszczeniu i przyjmie po przekształceniu postać:

$$F_w = 2\pi r \sigma_{2,3} \sin \Theta - \pi r^2 \sigma_{2,3} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (17)$$

Siła przyczepiania się minerału i pęcherzyka F_w musi zrównoważyć ciężar minerału, zmniejszony oczywiście o masę wypartej przezeń cieczy zgodnie z prawem Archimidesa.

$$F_w = q = v(s - \rho)g, \quad (18)$$

gdzie

q = pozorny ciężar ziarna minerału w cieczy
 v = objętość ziarna
 δ = gęstość minerału.

Dla określenia kąta zwilżania, przy którym może nastąpić zczepienie ziarna minerału i pęcherzyka, przekształcamy równanie 17) w następujący sposób:

$$\begin{aligned} \sin \Theta &= \frac{v(\delta - \rho)g}{2\pi r \sigma_{2,3}} + \frac{\pi r^2 \sigma_{2,3} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)}{2\pi r \sigma_{2,3}} = \\ &= \frac{q}{2\pi r \sigma_{2,3}} + \frac{r}{2} \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \end{aligned} \quad (19)$$

Ponieważ pęcherzyk przy swoich małych wymiarach zachowuje kształt prawie kulisty, możemy przyjąć, że $R_1 = R_2 = R$, a po uwzględnieniu, że $\frac{r}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{r}{R}$ wzór na

wartość $\sin \Theta$ przybierze postać:

$$\sin \Theta = \frac{q}{2\pi r \sigma_{2,3}} + \frac{r}{R} \quad (20)$$

Wpływ dodatkowych sił działających na agregat

W dotychczasowych naszych rozważaniach nie braliśmy pod uwagę, że pęcherzyk powietrza w cieczy unosi się do góry lub doznaje szeregu przyspieszeń i zderzeń wywołanych mieszaniną zawiesziny.

Pęcherzyk przyczepiwszy się do minerału nadaje mu w pierwszej chwili przyspieszenie w kierunku, w jakim się porusza. Przyspieszenie to jest powodem występowania dodatkowej siły rozrywającej agregat. Oczywiście siła ta ma swoją największą wartość w pierwszym momencie przyczepienia się minerału i pęcherzyka, to jest wtedy, gdy jest największe przyspieszenie. Ta dodatkowa siła rozrywająca maleje szybko, gdy ruch agregatu zbliża się do jednostajnego.

Siła przyczepiania minerału z pęcherzykiem F_w musi posiadać więc wartość większą niż przyjęta poprzednio q , aby zapobiec rozerwaniu agregatu w momencie występowania największego przyspieszenia. Nowa wartość tej siły będzie równa:

$$F_w = K = q + v(\delta - \rho)w = v_g(\delta - \rho) + vw(\delta - \rho) = v(\delta - \rho)(g + w) \quad (21)$$

gdzie:

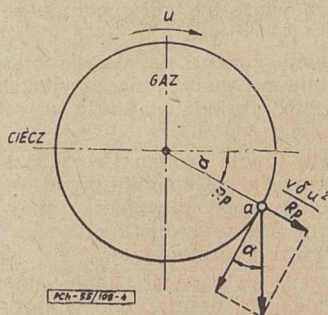
K — pozorny ciężar ziarna minerału z uwzględnieniem dodatkowej siły wywołanej przyspieszeniem (w)
 w — przyspieszenie, jakiego doznaje agregat.

Wraz ze wzrostem siły rozrywającej musi odpowiednio wzrosnąć kąt zwilżania Θ nieodzowny dla uformowania agregatu. Wartość tego kąta można znaleźć przy pomocy równania:

$$\sin \Theta_1 = \frac{K}{2\pi r \sigma_{2,3}} + \frac{r}{R} \quad (22)$$

W analogiczny sposób trzeba rozważyć dodatkowe siły, jakie mogą działać na agregat pod wpływem ruchu obrotowego lub wahadłowego.

Ziarno minerału może podlegać wahaniom lub wykonywać obrót wokół pęcherzyka na skutek ruchów cieczy i zawiesziny wypełniającej maszynę flotacyjną. Ruchy te mogą być wywołane szczególnie w dolnej części maszyny szybkim ruchem miesadła oraz przetłaczaniem powietrza.



Rys. 4

Rys. 4 przedstawia schematycznie pęcherzyk o promieniu R_p , obracający się z szybkością obwodową (u), zaś (a) jest środkiem ciężkości przyczepionego minerału o pozornej wadze (q).

Siła odśrodkowa będzie równa $\frac{v\delta u^2}{R_p}$, a składowa siły ciężkości (q) prostopadła do powierzchni pęcherzyka i działająca wzdłuż tej samej linii co siła odśrodkowa będzie równa $q \sin \alpha$.

Całkowita siła odrywu wywołana obrotem lub ruchem wahadłowym agregatu wyniesie:

$$F_w = K_1 = \frac{v\delta u^2}{R_p} + q \sin \alpha = \frac{v\delta u^2}{R_p} + v(\delta - \rho)g \sin \alpha \quad (23)$$

Odpowiednią wartość kąta Θ nieodzownego dla zapobieżenia rozerwaniu agregatu pod wpływem wyżej wymienionych sił możemy obliczyć ze wzoru:

$$\sin \Theta_2 = \frac{K_1}{2\pi r \sigma_{2,3}} + \frac{r}{R} \quad (24)$$

Minimalna wartość kąta zwilżania, jaki jest konieczny dla uformowania się agregatu w warunkach pracy maszyny flotacyjnej, będzie wynosić:

$$\Theta_c = \Theta_1 + \Theta_2 \quad (25)$$

Tabela II

Promień krzywizny pęcherzyka powietrza $R = 0,1$ cm

Krawędź cząstki minerału m/m	Fluoryt $\delta = 3,18$ g/cm ³		Kalcyt $\delta = 2,7$ g/cm ³	
	q dyn	Θ	q dyn	Θ
0,5	$2,68 \cdot 10^{-1}$	$15^\circ 52'$	$2,09 \cdot 10^{-1}$	$15^\circ 34'$
0,3	$5,78 \cdot 10^{-2}$	$8^\circ 7'$	$4,51 \cdot 10^{-2}$	$9^\circ 0'$
0,15	$7,22 \cdot 10^{-3}$	$4^\circ 28'$	$5,63 \cdot 10^{-3}$	$4^\circ 24'$
0,06	$4,63 \cdot 10^{-4}$	$1^\circ 45'$	$3,61 \cdot 10^{-4}$	$1^\circ 45'$

W tabeli II umieszczone są nieodzowne kąty zwilżania dla fluorytu CaF_2 i kalcytu CaCO_3 w zależności od (q), to jest wielkości ziarna. Powyższe dane zostały obliczone na podstawie wzoru 20) i podane przez M. A. Eigelesa (9).

Wskazują one, że składowa pionowa napięcia powierzchniowego $\sigma_{2,3} \sin \Theta$, która stanowi główną siłę trzymającą w zetknięciu pęcherzyk i minerał, osiąga już przy niewielkich kątach zwilżania dostateczną wartość. W podanych w tabeli obliczeniach nie uwzględniono dodatkowych sił wywołanych przyspieszeniami i ruchem obrotowym (wzory 22 i 24). Również nie uwzględniono obniżenia napięcia powierzchniowego kąpieli (wartości $\sigma_{2,3}$), wywołanego dodatkowym działaniem substancji powierzchniowo czynnej.

Tabela III

1 cm	2 R cm	u cm/sek	K_1	Θ_2
0,015	0,08	11,66	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$5^\circ 35'$
0,015	0,20	23,66	$6,17 \cdot 10^{-2}$	$4^\circ 13'$
0,006	0,08	8,59	$1,35 \cdot 10^{-3}$	1°
0,006	0,20	20,59	$2,99 \cdot 10^{-3}$	$56'$
0,003	0,08	8,15	$1,52 \cdot 10^{-4}$	$19'$
0,003	0,20	20,15	$3,58 \cdot 10^{-4}$	$19'$

W tabeli III przedstawione są nieodzowne kąty zwilżania obliczone przy pomocy wzoru 24) z uwzględnieniem siły odśrodkowej.

Oznaczenia:

1 = średnia krawędź cząstki minerału

u = szybkość obwodowa

R = promień pęcherzyka

K_1 = siła odrywu wywołana ruchem obrotowym agregatu

Θ_2 = nieodzowny kąt zwilżania z wzoru 24).

Podane wyniki pochodzą z pomiarów M. A. Eigelesa (9).

Oczywiście nie wyczerpano tutaj wszystkich możliwości powstawania dodatkowych sił rozrywających, które mogą być wywołane również np. przez uderzenie lub gwałtowną zmianę kierunku poruszania się agregatu itp.

Przytoczone wyżej dane wskazują, że uwzględnienie w obliczeniach sił dodatkowych powiększa nieodzowny kąt zwilżania, lecz nie zmienia rzędu jego wielkości i nadal pozostaje on bardzo niski.

Z tabel widać również, że im większe są wymiary ziarna minerału, tym większy musi być kąt Θ potrzebny do zczepienia z pęcherzykiem. Natomiast im większy jest promień krzywizny pęcherzyka R, tym mniejszy kąt Θ staje się wystarczający.

Przeciętnie dla wymiarów ziaren minerałów używanych w praktyce, to jest 0,01 — 0,5 mm, nieodzowny kąt zwilżania zawarty jest w granicach $\Theta = 1-20^\circ$.

Doświadczenie wykazuje jednak, że kąty te są niewystarczające w warunkach flotacji. Wyjaśnienie tej rozbieżności między obliczeniami teoretycznymi a doświadczeniem staje się możliwe dopiero po zapoznaniu ze spostrzeżeniem Sven-Nilssona i pracami nad kinetyką mineralizacji prowadzonymi przez M. A. Eigelesa i jego szkołę.

Wpływ czasu zetknięcia na przebieg mineralizacji

W roku 1934 Sven-Nilsson (10) zaobserwował, że pęcherzyk powietrza przysunięty do powierzchni ciała stałego nie przyczepia się do niego natychmiast. W pierwszej chwili tworzy on kąt Θ bliski 0° . W pewnym momencie następuje skokowo przyczepienie się i uformowanie właściwego dla danego minerału i warunków kąta Θ .

Czas potrzebny do zacementowania pęcherzyka nazwał Sven-Nilsson czasem „indukcji”. Stwierdził on, że czas ten jest tym mniejszy, im lepszą zdolność flotacyjną posiada dany minerał.

Dalszym wnioskiem z badań Sven-Nilssona było to, że dodatek kolektora oprócz zwiększenia kąta granicznego Θ bardzo znacznie obniża czas „indukcji”.

W maszynie flotacyjnej przy intensywnym mieszaniu wartości czas zetknięcia ziarna minerału z pęcherzykiem powietrza jest bardzo krótki i wynosi przeciętnie około 5—8 tysięcznych sekundy. Przyczepianiu mogą więc ulegać tylko te ziarna minerału, dla których czas „indukcji” będzie zawarty w tych granicach.

Staje się teraz zrozumiałe dlaczego nie flotują się minerały dość dobrze zwilżane, mimo, że jak wynika z podanych wyżej wzorów, tworzące się na nich kąty graniczne są wystarczające do zapewnienia dostatecznej siły wiążącej agregat.

Dalsze badania w tej dziedzinie prowadzone były przez M. A. Eigelesa ze współpracownikami (9, 11). Skonstruowali oni przyrząd pozwalający badać kinetykę przyczepiania się pęcherzyków powietrza. Przyrząd ten umożliwiał zetknięcie w przeciągu od 0,005 sek do kilkuset sekund pęcherzyka u końca kapilary z warstwą ziaren badanego minerału w wodzie czystej lub z dodatkiem różnych substancji.

Metoda okazała się bardzo czuła i pozwoliła stwierdzić, że przy minerałach, które w danych warunkach posiadają dobre własności flotacyjne, czas przyczepiania waha się około 0,005 sek. Dla minerałów natomiast nie ulegających w tych warunkach flotacji, potrzebny czas zetknięcia wynosi nieraz kilkaset sekund.

Tabela IV

Minerał	Czas przyczep: sek	cos Θ	Θ	Roztwór
Fluoryt CaF_2	0,042	0,755	41°	woda
Kalcyt CaCO_3	31	0,940	$19^\circ 50'$	„
Baryt BaSO_4	48	0,866	30°	„
Szelit CaWO_4	1667	—	—	„
Kwarc SiO_2	nie przyczepia	1,000	0°	„

W tabeli IV przedstawione jest porównanie metody czasu przyczepiania się i wartości Θ dla określania własności flotacyjnych różnych minerałów. Przytoczone wartości cos Θ i Θ znalazł Rebinder przy pomocy bezpośredniego pomiaru kąta zwilżania. Jak widać pomiar czasu przyczepiania pęcherzyka i minerału pozwala na bardziej dokładną ocenę interesujących nas własności tego ciała z punktu widzenia jego zdolności flotacyjnej.

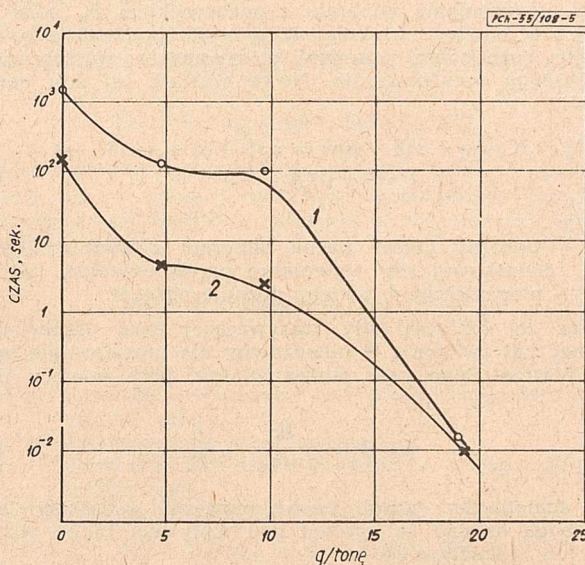
Wpływ kolektora na czas przyczepiania się ziaren szpatu polnego do pęcherzyków powietrza przedstawiony jest w tabeli V.

W tabeli V pokazane jest jak można określić w przybliżeniu minimalną ilość potrzebną do flotacji kolektora, mierząc czas przyczepiania się pęcherzyków powietrza (oczywiście o jednakowej średnicy). W drugiej rubryce uwidocznione jest jak dużą rolę odgrywa wielkość ziarna. Już nieznaczne zmniejszenie jego wymiaru powoduje podwyższenie zdolności flotacyjnej i zmniejsza wydatnie ilość niezbędnego kolektora.

Tabela V

Kolektor g/t	Czas przyczepiania w sekundach	
	wielkość ziarna — 0,18 + 0,15 mm	wielkość ziarna — 0,15 + 0,10 mm
0	1800,0	58,3
5	540,0	6,3
10	500,0	0,017
20	8,9	0,005
30	0,03	—
50	0,005	—

Powyższe fakty ilustruje również rys. 5 przedstawiający zależność nieodzownego czasu zetknięcia pęcherzyka z galeńitem o wymiarach ziarna $-0,2 + 0,15$ mm oraz $-0,15 + 0,06$ mm a ilością dodanego ksantogenu butylowego.



Rys. 5

Niektóre własności warstewki hydratacyjnej

Własność zwilżalności lub niezwilżalności powierzchni ciała stałego wodą wiąże się bezpośrednio ze zdolnością hydratacji.

Powierzchnia ciała stałego na skutek mikrodefektów siatki krystalicznej, niewysyconych na powierzchni resztkowych sił walencyjnych itp. posiada zdolność adsorbowania jonów i dipoli.

Adsorbujące się dipole wodne tworzą warstewkę hydratacyjną, która odznacza się specyficznymi własnościami. Hydratację powierzchni mogą powiększać jony ulegające adsorpcji, gdyż są one otoczone dipolami wody, które zwiększają grubość warstewki hydratacyjnej.

Pomniejszenie się zwilżalności ciała stałego i związane z tym powiększenie kąta granicznego Θ jest wywołane obniżeniem grubości warstewki hydratacyjnej. Im zaś warstewka hydratacyjna jest grubsza, tym ciało stałe jest lepiej zwilżalne.

Badania Frumkina (12), Deriagina (13) i innych wykazały, że między powierzchnią ciała stałego a pęcherzykiem powietrza pozostaje resztkowa warstewka hydratacyjna, której grubość może być jedno — lub wielocząsteczkowa.

Zbliżając się pęcherzyk rozrywa oddzielając go od ciała stałego warstewkę wody przysuwając się na określoną odległość. Odległość ta, jak wykazali Kabanow i Iwaniszczenko (14), uwarunkowane jest grubością resztkowej warstewki hydratacyjnej malejącej ze wzrostem kąta granicznego Θ .

Istnienie takiej warstewki nie budzi większych wątpliwości chociażby ze względu na powszechnie znany fakt, iż całkowite usunięcie zaadsorbowanych dipoli wodnych połączone jest z dużym nakładem energii.

Bielogłazow natomiast (15) opierając się na przytoczonych

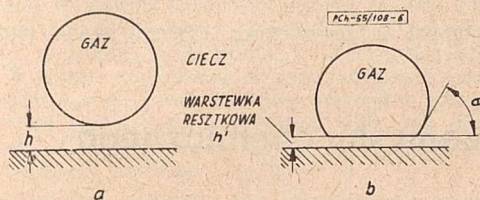
wyżej danych podał w wątpliwość istnienie kontaktu trzech faz: stałej, ciekłej i gazowej oraz wniosków wynikających z tworzenia się kąta zwilżania Θ .

Inni autorzy nie zgadzają się z poglądem Biełogłazowa. Wyrażają oni słuszny pogląd, że resztkowa warstewka hydratacyjna utworzona z wyraźnie zorientowanych i połączonych ze sobą mostkami wodorowymi dipoli wodnych, posiada całkowicie odmienne własności niż reszta cieczy. Warstewka taka nie może być więc rozpatrywana jako zwykła faza ciepla.

Odczynniki stosowane we flotacji bądź przez adsorpcję pośrednią na powierzchni ciała stałego, bądź przez umieszczenie się w warstewce dyfuzyjnej silnie wpływają na własności warstewek hydratacyjnych.

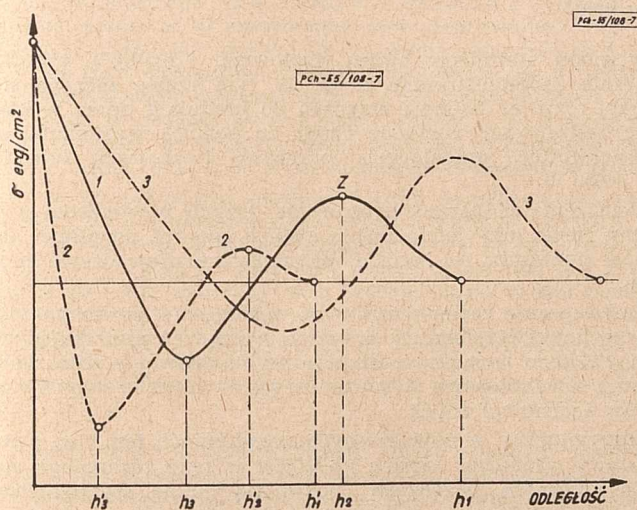
Kinetyka mineralizacji

Mechanizm zbliżania się, zetknięcia i zczepienia pęcherzyka powietrza z powierzchnią ciała stałego jest bardzo trudny do wyjaśnienia. Proces ten składa się z dwu stadiów, jak to zaobserwował Sven-Nilsson. Rys. 6.



Rys. 6

Pęcherzyk w pierwszej chwili po przysunięciu się do powierzchni znajduje się w odległości (h) (Rys. 6a). Po upływie pewnego czasu zwanego przez Sven-Nilssona czasem „indukcji” następuje skokowe przysunięcie się pęcherzyka na odległość (h') z utworzeniem odpowiedniego kąta granicznego oraz rozszerzeniem płaszczyzny zetknięcia. (Rys. 6b). Pęcherzyk i ciało stałe oddzielone są resztkową warstewką hydratacyjną o odmiennych własnościach fizycznych od reszty cieczy.



Rys. 7

Fakt, iż potrzebny jest określony czas na dokonanie mineralizacji pęcherzyka, tłumaczy się koniecznością wyparcia pewnej ilości cieczy z przestrzeni między pęcherzykiem a ciałem stałym.

Prawa przepływu cieczy w warstewkach powierzchniowych są bardzo skomplikowane i uwarunkowane wpływem wielu czynników. Stają się one podobne do praw przepływu cieczy przez bardzo wąskie kapilary. Opierając się na tych prawach można stwierdzić, że ilość cieczy wypływająca z przestrzeni między pęcherzykiem i ciałem stałym w jednostce czasu jest tym większa, im mniejsza jest jej lepkość i hydratacja powierzchni.

Drugą przyczyną opóźniającą mineralizację pęcherzyka i wymagającą dostarczenia pewnej energii występuje w chwili, gdy pęcherzyk zbliży się do powierzchni ciała stałego na odległość odpowiadającą grubości warstewki hydra-

tacyjnej. Zorientowane dipole wodne połączone są między sobą za pomocą mostków wodorowych. Rozzerwanie tych wiązań i usunięcie określonej ilości cząsteczek wody znajdujących się w polu sił powierzchniowych i usiłujących zachować swoją orientację jest konieczne dla zetknięcia się pęcherzyka z minerałem poprzez cienką resztkową warstewkę hydratacyjną. Oczywiście nakład energii i czas potrzebny dla tego celu będzie szybko malał wraz ze wzrostem kąta zwilżania.

Zmiany swobodnej energii warstewki ciekłej między powierzchnią ciała stałego i pęcherzykiem gazu w zależności od ich odległości przedstawione są wg Rebintera na rys. 7. Krzywa 1 na rys. 7 odpowiada najbardziej typowemu dla flotacji przypadkowi, który odznacza się względnie niewielką hydratacją powierzchni minerału. Zmniejszenie warstewki hydratacyjnej od (h_1) do (h_2), a tym samym zbliżenie się na tę samą odległość pęcherzyka, związane jest z pokonaniem bariery potencjału i wzrostem energii swobodnej do wartości (z). Od tego momentu dalsze zbliżanie pęcherzyka na odległość (h_3) odpowiadającą resztkowej warstewce hydratacyjnej może zachodzić samoczynnie, gdyż towarzyszy mu ubytek swobodnej energii. Krzywa 2 przedstawia nam zmiany energii swobodnej warstewki w obecności kolektora. Jak widzimy warstewka hydratacyjna uległa zmniejszeniu (punkt h_1 przesunął się do h'_1). Znacznie obniżyła się bariera energetyczna ułatwiając mineralizację pęcherzyków (punkt h_3 przesunął się do h'_3). Dodatek depresora wywołuje wręcz przeciwnie działanie, co ilustruje krzywa 3 na rys. 7.

Całkowite wyparcie dipoli wodnych z powierzchni, które odpowiada punktowi (a), połączone jest z bardzo dużym nakładem energii i dlatego mało prawdopodobne w warunkach flotacji.

Przedstawione przez Rebintera wykresy tłumaczą pierwsze stadium procesu mineralizacji pokonywaniem bariery energetycznej. Skokowe przyczepienie i utworzenie właściwego kąta Θ , stanowiące drugie stadium, odpowiada na wykresie rys. 7 przejściu od h_2 do h_3 i jest połączone z ubytkiem swobodnej energii.

Wpływ sił elektrycznych na flotację

Poznanie faktu, iż na wszelkich granicach faz mamy do czynienia ze skokiem potencjału, wywołanym adsorpcją jonów i orientacją dipoli, nasunęło przypuszczenie, że zjawiska elektryczne na powierzchniach granicznych będą wiązać się z przebiegiem flotacji.

Wpływ sił elektrycznych na flotację wykazał B. Kamiński i L. Benis (16, 17) na przykładzie galeny, chalkopirytu i blendy cynkowej.

Elektrometryczne pomiary potencjału blendy cynkowej w warunkach flotacji wykonane przez Kamińskiego i współpracowników potwierdziły przypuszczenie, że nie adsorbują się na niej jony H^+ i OH^- , co oczywiście będzie się wiązać z małym wpływem pH na mineralizację i przebieg flotacji. Fakt ten tłumaczy Kamiński tym, że stała dielektryczna ZnS jest niska i wynosi $\epsilon = 5,6$, podczas gdy dla wody $\epsilon = 80$. Jony obdarzone ładunkiem elektrycznym unikają więc powierzchni ZnS zgodnie z prawami elektrostatyki. Natomiast dipole wodne, znalazłszy się na powierzchni blendy cynkowej, ustawiać się będą najsilniejszym polem elektrycznym (to jest atomami wodoru) na zewnątrz w głąb cieczy. Analogicznie będą się grupować dipole wodne na granicy woda-powietrze. Ponieważ obie warstewki adsorpcyjne zwrócone są ładunkami jednoimiennymi na zewnątrz, istnieje elektrostatyczne odpychanie między minerałem i pęcherzykiem powietrza.

Dodatek kolektora anionowego, jakim jest ksantogenian, prowadzi do jego adsorpcji lub też tworzenia związków powierzchniowych na minerałach ze zwróconymi grupami apolarnymi na zewnątrz. Przy tym układzie ulega znacznemu osłabieniu elektrostatyczne odpychanie minerału i bańki powietrza ułatwiają ich zetknięcie.

Zakończenie

Wyżej naszkicowana w zarysie teoria ujmuje ilościowo mechanizm procesu mineralizacji pęcherzyków powietrza i wynoszenia ich na powierzchnię w postaci piany. W założeniach wzięto pod uwagę powierzchnię cząstek minerału w stanie hydrofobowym wzgl. hydrofilowym. Teoria ta nie daje nam jednak bliższych wskázówek dotyczących doboru warunków, na skutek których może zachodzić selektywna hydrofobizacja powierzchni. Teoria ta poza tym nie uwzględnia własności elektrycznych powierzchni, nie podaje ilości ani ro-

dzaju kolektora czy depresora, które należy wprowadzić do tzw. pulpy. Z doświadczenia wiadomo, że istnieje znaczna liczba czynników wpływających na przebieg flotacji.

Zagadnienie procesu flotacji sprowadza się zatem do znalezienia optimum warunków, jako też znalezienia takich czynników fizykochemicznych, które by mogły służyć jako mierniki większej lub mniejszej zdolności flotacyjnej. Teoretyczne badania nad flotacją mają za zadanie wykazać rolę poszczególnych czynników, za pomocą których można uzyskać pożądaną hydrofobizację składnika wartościowego i równocześnie hydrofilowość powierzchni składników płonnych, tak aby następowała selektywna adhezja minerału użytecznego do pęcherzyków powietrza. Ponad to celem badań teoretycznych jest ujęcie mechanizmu całego procesu flotacji, uwzględniające możliwie wszystkie czynniki wpływające na przebieg tego procesu.

Otrzymano 16.X.54.

Literatura

1. P. Rebinder, M. Lipec, M. Rimszkaja, A. Taubman, Kolloid. Z., **65**, 268 (1933)
2. M. Lipec, P. Rebinder, M. Rimszkaja, Kolloid. Z. **66**, 273 (1934)

3. M. Lipec, M. Rimszkaja, Kolloid. Z. **68**, 82 (1934)
4. P. Rebinder, P. Kalinowskaja, M. Lipec, N. Lipman, M. Rimszkaja, Issledowanija w oblasti powierchnostnych jawlenij, Moskwa 1936
5. P. Rebinder, M. Lipec, M. Rimszkaja, A. Taubman, Fizikochemia flotacyjnych processow, Moskwa 1933
6. P. Rebinder, The Electrical Double Layer, London 1939—1940
7. B. Klassen, W. Mokrousov, Wwiedienije w teoriju flotacii, Moskwa 1953
8. B. Kabanow, A. Frumkin, Ž. fiz. Chim., **7**, 538 (1933)
9. M. Eigeles, Osnovy flotacii niesulfidnych mineralow, Moskwa 1950
10. J. Sven-Nilson, Kolloid Z., **64**, 230 (1934)
11. M. Eigeles, Dokl. Akad. Nauk SSSR, **24**, 342 (1939)
12. A. Frumkin, Ž. fiz. Chim., **12**, 5 (1938)
13. B. Derjagin, Ž. fiz. Chim., **6**, 41 (1932)
14. B. Kabanow, N. Iwaniszczenko, Izv. Akad. Nauk SSSR, (1936), 755
15. K. Belogłazow, Zakonomiarnosti flotacyjnego processa, Moskwa 1947
16. B. Kamiński, K. Karczewski, Roczn. Chemii, **14**, 383 (1934)
17. B. Kamiński, L. Benis, Roczn. Chemii, **17**, 89 (1937)

Zastosowanie tlenu w procesach przemysłu chemicznego

S Pawlikowski

Politechnika Śląska

661.93:66.094.3

Omówiono rozwój przemysłu tlenu, nowoczesne metody jego produkcji oraz możliwości i korzyści zastosowania tlenu w szeregu procesów technologicznych. Podkreślono celowość połączenia procesu wielkopieczowego opartego na tlenie z produkcją gazu do syntez chemicznych.

Рассмотрен прогресс производства кислорода, новые методы его продукции и также возможности и преимущества применения кислорода к ряду технологических процессов. Подчеркнута целесообразность соединения доменного процесса, основанного на кислороде с продукцией газа для химических синтезов.

The development of oxygen industry, the modern methods of production and the advantages of applying oxygen in several technological processes have been discussed. The appropriateness of connecting the blast-furnace process based on oxygen with the production of gas for chemical synthesis has been underlined.

Rozwój przemysłu tlenu

Zapoczątkowaniem przemysłu tlenu były doświadczenia Picteta i Cailleteta prowadzone w drugiej połowie XIX stulecia (1877 r.) oraz prace Karola Olszewskiego i Zygmunta Wróblewskiego (skroplenie tlenu w Krakowie w roku 1883), których nazwiska obok nazwisk Hampsona, K. Lindego, C. Claude'a i innych badaczy związane są trwale z tą dziedziną. Przemysł tlenu przeszedł przez kilka dość wyraźnie zaznaczających się faz różnego zastosowania i rozwoju metod produkcji.¹⁾

W pierwszej fazie skroplone powietrze względnie tlen produkowano dla zastosowania go łącznie z sadzą, lub innymi zawierającymi węgiel substancjami, jako materiał wybuchowy w kopalniach węgla. W tym czasie tlen został wprowadzony również do ratownictwa. Następny etap rozwoju przemysłu tlenu wiąże się z zastosowaniem płomienia tlenowo-acetylenowego do spawania i cięcia stali i innych metali.

Tlen miał w tym czasie poza spawalnictwem bardzo ograniczone zastosowanie w technologii chemicznej. Tlen stosowano m. in. przy wyrobie sztucznych kamieni jak szafirów i topazów oraz syntetycznych rubinów dla przemysłu zegarków.

Powstanie przemysłu związków azotowych, który wymagał znacznych ilości czystego azotu, stało się jedną z najpoważniejszych przyczyn dalszego rozwoju technologii gazów skroplonych²⁾.

W okresie tym tlen uzyskiwany z aparatów azotowych zaczęto uważać za produkt odpadkowy, który nierzadko bez wykorzystywania wypuszczano do atmosfery. W czasie tym zastosowano niewielkie ilości tlenu do utleniania siarkowodoru w procesie suchego odsiarczania gazu (na rudzie darniowej, masie Lautal lub węgla aktywnym „F”) ^{3, 4}. Zbývający w fabrykach związków azotowych tlen mieszano częstokroć z powietrzem, stosowanym w procesie katalitycznego utleniania amoniaku.

W latach 1933—1934 po wynalezieniu metody produkcji syn-

tetycznego stężonego kwasu azotowego („Ho-ko”) wzrosło znacznie zapotrzebowanie tlenu. W tym czasie zaczyna się szerzej rozwijać budowa urządzeń do produkcji tlenu, w których zastosowano wymianę ciepła za pomocą wymienników-regeneratorów pracujących okresowo (wynalazek Fränkla z r. 1928).⁵⁾

Urządzenia te przez zastosowanie dużych powierzchni wymiany ciepła przy jednocześnie niskich oporach przepływu dla gazów pozwoliły na bardziej ekonomiczne prowadzenie procesu.

Zastosowanie regeneratorów do schłodzenia powietrza stanowiło punkt przełomowy w rozwoju urządzeń produkujących tlen. Od tego momentu następuje szybki rozwój wytwarzania tlenu z równoczesnym stosowaniem go do coraz to innych procesów technologicznych.

Otrzymywany w nowoczesnych urządzeniach tani tlen przemysłowy („tonnage oxygen”) ^{6, 7)} jest w ręku technologa nowym potężnym narzędziem pozwalającym na usprawnienie, względnie ulepszenie szeregu procesów chemicznych; daje on ponadto możliwość wprowadzenia nowych, całkowicie dotąd niestosowanych metod produkcyjnych. O doniosłości zagadnienia świadczy wielka liczba prac naukowych i publikacji, jakie na ten temat ukazały się w ciągu ostatniego 10-lecia. ^{8, 9, 10, 11)}

Stwierdzenie, że tlen może nie być surowcem kosztownym, że może on być uzyskiwany z powietrza w dowolnie wielkich ilościach, i to znacznie taniej aniżeli dotychczas, było jedną z najpoważniejszych przyczyn szybkiego rozwoju tej dziedziny przemysłu. Rozwiązanie zagadnienia otrzymywania taniego tlenu jest osiągnięciem inżynierskim wielkiej miary. Umożliwione zostało ono dzięki szczegółowemu poznaniu termodynamiki wchodzących w grę procesów oraz dzięki zastosowaniu nowych konstrukcji maszyn służących do sprężania i rozprężania gazów. Doświadczenia ostatniej wojny, podczas której budowano lekkie przewoźne aparaty produkujące tlen m. in. w formie ciekłej do napędu pocisków rakietowych, przy-

czyniły się w niemałym stopniu do wielkiego opanowania konstrukcji urządzeń. Urządzenia te wymagają obecnie jedynie doprowadzenia energii (prąd elektryczny, para lub gaz) oraz wody chłodzącej i pracują bez żadnych dodatkowych materiałów chemicznych.

Ciężar zagadnienia produkcji taniego tlenu leży głównie w niskim koszcie eksploatacji, który daje się osiągnąć dzięki małemu zużyciu energii przede wszystkim dlatego, że w nowoczesnych tlenowniach ciśnienie powietrza nie przekracza 6 at z wyjątkiem metody Linde-Fränkla, w której ok. 5% przerabianego powietrza spręża się do ok. 20 at. Zastosowanie małego ciśnienia umożliwiło zastąpienie kompresorów tłokowych przez turbosprężarki, które są od nich tańsze i znacznie sprawniejsze*).

Technologia procesu

Proces technologiczny uzyskiwania tlenu w nowoczesnych urządzeniach przedstawia się w zarysie następująco: zasysanie przez turbosprężarkę powietrze atmosferyczne jest uwalniane od pyłu za pomocą filtrów (zazwyczaj samooczyszczających się) a w razie potrzeby płuczek wodnych (skruberów).¹²⁾ Sprężone do ciśnienia od 2—6 at powietrze przechodzi przez przełączane w sposób automatyczny na zmianę, chłodniceregeneratory zimna, w których chłodzi się uwalniając się równocześnie od unoszonej pary wodnej i dwutlenku węgla (częściowo).^{13, 14)} Silnie ochłodzone w regeneratorach, skroplone na skutek rozprężenia, powietrze jest następnie rozdzielane na składniki: azot i tlen. Zależnie od wymagań czystości produktu, rektyfikację prowadzi się w pojedynczej lub też podwójnej kolumnie destylacyjnej**).^{15, 16)}

W pojedynczej kolumnie nie uzyskuje się zwykle równocześnie azotu i tlenu o dostatecznym stopniu czystości, a raczej tylko tlen. W urządzeniu dwukolumnowym z dolnej kolumny, pracującej pod wyższym ciśnieniem, uzyskuje się ciekłe powietrze wzbogacone w tlen (ok. 40%), które następnie rozfrakcjonowuje się powtórnie w górnej niskociśnieniowej kolumnie. Obydwie kolumny pracują we wspólnym systemie cieplnym. Wymiana ciepła odbywająca się w obu kolumnach powoduje skraplanie się produktów kolumny dolnej przez odanie ciepła produktom parującym w kolumnie górnej.¹⁷⁾

Resztki zanieczyszczeń pozostające jeszcze po schłodzeniu powietrza na skutek pewnej przenośności pary lub też unoszone w formie śnieżnego pyłu muszą być usuwane z ciekłego powietrza, ponieważ w przeciwnym razie doprowadzić mogą do unieruchomienia urządzenia. Do usuwania zanieczyszczeń stosuje się filtry ceramiczne, które pracują okresowo na zmianę. Rozfrakcjonowane składniki służą do oziębiania powietrza przy wlocie do urządzenia skraplającego. Produkty te wykorzystuje się ponadto do samoczynnego usuwania zestalonego dwutlenku węgla, oraz lodu z wymienników-regeneratorów.¹⁹⁾

Przez wykorzystanie „suchości” azotu opuszczającego regeneratory do odparowania części wody chłodzącej uzyskuje się dużą oszczędność w zapotrzebowaniu wody zimnej. Azot odpadkowy uchodzący z aparatury produkującej tlen jest zaledwie w 20—25% nasycony parą wodną, dzięki czemu posiada znaczną zdolność odparowywania wody. Przez takie schłodzenie wody można również pośrednio utrzymać niezależnie od pory roku jednakową temperaturę powietrza, wchodzącego do chłodnic wstępnych (regeneratorów) urządzenia skraplającego.

Dzięki bardzo dobrej wymianie ciepła pomiędzy wprowadzanym do procesów powietrzem a jego składnikami opuszczającymi urządzenie, ilości ciepła, które należy odprowadzić z układu, są niewielkie.

Wobec wprowadzenia urządzeń pracujących pod niskimi ciśnieniami stosunkowo tylko niewielki spadek ciśnienia może być wykorzystany do uzyskania efektu chłodniczego. Tym tłumaczy się prawie powszechne stosowanie izoentropowej (w przybliżeniu) ekspansji części powietrza w rozprężarce zamiast rozpowszechnionej poprzednio metody izoentalpowego rozprężania tego gazu w zaworze dławiającym. Uzyskanie takiego samego efektu chłodniczego przy rozprężaniu izoentalpowym wymaga znacznie wyższych spadków ciśnienia, co powoduje większy nakład pracy sprężania.

Trudności pełnego wykorzystania prowadzonego w rozprężarce procesu schładzania związane są z niebezpieczeństwem erozji łopatek turbinowej maszyny ekspansyjnej, lub uderzeń cieczy w rozprężarce tłokowej, w związku z możliwością wydzielania się w urządzeniu fazy ciekłej. Niebezpieczeństw tych

uniknie się, gdy gaz przed rozprężeniem zostanie nieco podgrzany, ażeby w ciągu procesu rozprężania nie był osiągnięty punkt rosy.

Schładzanie powietrza i wymiana ciepła prowadzona w regeneratorach pozwala na równoczesne usuwanie zanieczyszczeń powietrza: przede wszystkim pary wodnej i dwutlenku węgla, a częściowo również i węglowodorów.

Wprowadzone przez Fränkla wymienniki-regeneratory składają się z cylindrycznych naczyń wypełnionych tarczami sprowadzonymi ze zwiniętych spiralnie taśm z cienkiej (grubość ok. 0,4 mm, szerokości 25 mm) drobno falistej blachy aluminiowej o skośnym (45°) ustawieniu rowków. Tarcze grubości ok. 25 mm ułożone są jedna na drugiej w ten sposób, że rowki, przez które przechodzi powietrze, są względem siebie ustawione pod kątem 90° i tworzą labiryntowo zygawkową drogę dla powietrza*).

Cztery regeneratory, które pracują na zmianę, są sterowane automatycznie. Dwa większe są schładzane azotem, dwa mniejsze produkowanym tlenem.

Powietrze wprowadzone do zimnych regeneratorów (część powietrza przepływa przez regeneratory azotowe, część zaś przez tlenowe) ulega schłodzeniu, przy czym na powierzchni wypełnienia aluminiowego pozostawia parę wodną oraz dwutlenek węgla, które osiadają na taśmie pod postacią lodu i śniegu.

Przy zmianie biegu regeneratorów, która odbywa się np. co 2—4 minut w aparatach Linde-Fränkla, a w aparatach f-my Elliott co 4 godziny, opuszczające aparaturę rektyfikacyjną zimne, prawie zupełnie suche i wolne od CO₂ gazy (azot i tlen) w ciągu przechodzenia przez regeneratory powodują odparowanie zanieczyszczeń osadzonych na powierzchni wypełnienia regeneratorów. Proces jest komplikowany przez to, że ciepłe sprężone powietrze wchodzące do regeneratorów posiada nieco wyższe ciepło właściwe, aniżeli opuszczające aparaturę rozprężone produkty, tak, że w efekcie końcowym niecała ilość skondensowanych zanieczyszczeń może być w ten sposób usunięta z wnętrza regeneratorów.

Konstruktorzy w różny sposób starają się zaradzić temu niepożądanemu zjawisku, które w krótkim czasie wywołałoby nagromadzenie się lodu i śniegu w urządzeniu, a z kolei przerwę w pracy.

Jednym ze sposobów jest zastosowanie przez firmę Linde oddzielnego sprężania, oczyszczania i ochładzania ok. 5% przerabianej ilości powietrza. W ten sposób ilość schłodzonego w regeneratorach nisko sprężonego powietrza zostaje tak zmniejszona w stosunku do ilości opuszczających urządzenia produktów, że produkty te są w stanie całkowicie unieść zanieczyszczenia nagromadzone w „ciepłym” biegu regeneratora.

W innej metodzie odprowadza się część powietrza po przejściu tylko 2/3 długości regeneratorów, tak, że w zimniejszym końcu regeneratora osadza się tylko taka ilość zanieczyszczeń, jaka może zostać usunięta przez uchodzący azot oraz tlen. Pozostałe w oddzielonej strudze powietrza zanieczyszczenia oddziela się na filtrach lub adsorbuje się na żelu kwasu krzemowego w niskiej temperaturze.

Konieczność podgrzewania gazów przed wprowadzeniem ich do rozprężarki może być również wykorzystana dla poprawienia warunków pracy regeneratorów w ten sposób, że przeznaczone do ekspansji w rozprężarce zimne powietrze przechodzi przez wymienniki ciepła wmontowane do wnętrza regeneratorów. W wymienniku tym następuje odebranie części ciepła od powietrza, które wprowadzone zostało do regeneratorów i płynie współprądowo z kierunkiem przepływu strugi powietrza w wymienniku. W ten sposób uzyskuje się również zrównoważenie bilansu termicznego i masowego regeneratorów.

Ilość typów urządzeń służących do skraplania i rozdzielania powietrza na poszczególne składniki jest obecnie bardzo wielka i trudno je szczegółowo omówić.¹⁸⁾

W zasadzie wszystkie nowoczesne urządzenia tlenowe posługują się regeneratorami, które różnią się jednak dziś znacznie pod względem budowy opisanego pierwowzoru Fränkla. Często jako wypełnienie regeneratorów służą pęki spiralnie skręconych rur opatrzonych żeberkami. Amerykańska filia f-my Linde „Air Product” opracowała aparat typu Linde-Fränkla do produkcji tlenu o czystości ok. 95%, w którym opuszczono dodatkowe sprężenie na wyższe ciśnienie 5% przerabianego powietrza i zastosowano chłodzenie amoniakiem obok chłodzenia przez rozprężanie. Tzw. „boczny cykl”

*) Sprawność nowoczesnych turbosprężarek do powietrza wynosi ok. 57% w stosunku do kompresji izotermicznej.¹⁸⁾

**) Nieduże ilości tlenu czystego można uzyskać z każdego aparatu dowolnego typu.

*) 1 m³ takiego wypełnienia posiada powierzchnię wymiany ciepła ok. 1300 m².

wysoko sprężonego powietrza utrzymał się jedynie w instalacjach produkujących tlen wysokoprocentowy (98%). Poza tym do wnętrza regeneratorów wprowadzono węzownice do schładzania części powietrza. W metodzie „Stacey-Kellog” zastosowano bardzo skomplikowanej budowy — a przez to trudne do remontu — regeneratory z okresowo przełączalnymi rurkowymi wymiennikami ciepła, w których struga tlenu przepływa przez nieprzełączalne sekcje *).

Francuska f-ma L'Air Liquide „Oxyton” w Paryżu opracowała metodę, w której rektyfikacja przeprowadzana jest w trzech kolumnach, przy czym dolna kolumna ciśnieniowa pracuje samodzielnie, górna natomiast kolumna pracuje równolegle z kolumną trzecią. W urządzeniu tym stosuje się cykl boczny powietrza pod ciśnieniem 10 at.

Uważana dziś za jedną z najbardziej nowoczesnych metoda f-my Elliott stosuje rurkowe wymienniki-regeneratory ciepła²¹⁾ specjalnej konstrukcji i buduje zazwyczaj kilka jednostek zapasowych celem umożliwienia remontu i odtajania wymienników bez konieczności przerywania ruchu. W metodzie tej powietrze spręża się tylko do ok. 1,6 at, chłodzi się je wodą ochłodzoną chłodząrką amoniakalną do 5°C, a następnie osusza się drogą adsorpcji pary wodnej na aktywowanym tlenku glinu do punktu rosy odpowiadającego temperaturze —40°C.

Wysokie schłodzenie powietrza w wypełnionym materiałem adsorbującym akumulatorze zimna pozwala na całkowite usunięcie dwutlenku węgla, tak, że nie dochodzi on praktycznie do aparatu rektyfikacyjnego. Tym należy tłumaczyć długi 6-miesięczny nieprzerwany okres pracy aparatu tego systemu. W aparacie Elliotta zastosowano cyrkulację azotu odpadkowego, który jest poddawany sprężaniu do ok. 5,5 at. Po schłodzeniu część jego jest rozprężana w turbinie, stając się w ten sposób źródłem zimna.

Opracowana w Anglii metoda „Rescol” posługuje się obok regeneratorów podobną jak w metodzie Elliott cyrkulacją azotu. Ponadto dla częściowego pokrycia strat zimna wprowadzane powietrze ($p = 2,6$ at) rozpręża się w turbinie, a następnie poddaje procesowi rozdzielania w pojedynczej kolumnie rektyfikacyjnej.

Amerykańska f-ma Hydrocarbon Research²²⁾ buduje obecnie urządzenia tlenowe o zdolności produkcyjnej rzędu ok. 170 t tlenu na dobę (5 000 m³/h) oparte zarówno na procesach rozprężania z zastosowaniem jedno i dwustopniowego rozprężania (dwie rozprężarki), a także chłodzenia kaskadowego. Chłodniczy układ kaskadowy służy do skraplania azotu, który z kolei jest czynnikiem ochładzającym kolumnę rektyfikacyjną. W skład zespołu chłodzarek pracujących w układzie kaskadowym wchodzi systemy: amoniakalny lub propanowy, etylenowy, metanowy i azotowy. Wymienione układy chłodnicze, z których każdy kolejnie pracuje w niższej temperaturze od poprzedniego współpracują ściśle ze sobą w ten sposób, że parownik pierwszego układu, (amoniak lub propan) z którego ciepło odprowadza się przy pomocy wody, chłodzi skraplacz układu następnego (etylen) itd. Tlenownie te posiadają zazwyczaj urządzenia pozwalające uzyskiwać argon (stosowany m. in. jako gaz ochronny w spawalnictwie) oraz mieszaninę kryptonu z ksenonem **).

F-ma Hydrocarbon buduje również urządzenia „olbrzymy” produkujące ok. 30 000 m³ tlenu na godzinę²³⁾ ***) (ok. 1000 t na dobę). Urządzenia te posiadają trzy kolumny rektyfikacyjne, z których jedna (dolna) pracuje pod wysokim ciśnieniem (ok. 6 at), a dwie górne równolegle pod ciśnieniem niższym. Urządzenie — to jest zasilane turbokompresorem dającym 170 000 Nm³ powietrza na godzinę przy końcowym ciśnieniu 5,3—6,0 at. Turbokompresor napędzany jest turbiną parową o mocy 20 000 KM. Aparatura rektyfikacyjna wykonana jest z czystego aluminium. 15-półkowa ciśnieniowa kolumna rektyfikacyjna zbudowana z 51 milimetrowej blachy posiada średnicę 3 m i wysokość ok. 8 m; średnica dwóch górnych kolumn o 25 półkach kołpakowych wynosi 4 m, a wysokość ok.

13 m. Poziome kondensatory o średnicy 2 m wykonane są z rurek aluminiowych trzech metrów długości (Φ 12,7 mm). Poszczególne części aparatu ustawione są oddzielnie, a nie w jednym bloku. W skład urządzenia wchodzi 10 regeneratorów, z czego 8 dla azotu, a 2 dla tlenu. Pracująca w układzie rozprężarka turbinowa o średnicy wirnika 450/600 mm robi 6 do 6,5 tysiąca obrotów na minutę. W urządzeniu przewidziano dodatkową rozprężarkę czynną tylko w okresie rozruchu instalacji.

Najpoważniejsze niebezpieczeństwo w procesie produkcyjnym tlenu przedstawia obecność acetyleny, którego zawartość w powietrzu jest zazwyczaj rzędu milionowych części procentu. Gaz ten przeważnie nie zostaje w dostatecznym stopniu zatrzymany w regeneratorach i skutkiem tego może stać się przyczyną eksplozji urządzenia skraplającego. Acetylen, z uwagi na małą prężność jego pary w niskich temperaturach, uchodzi z gazowym tlenem w ilości maksymalnie 0,00002%. Nadwyżka gromadzi się w ciekłym tlenie, w górnej kolumnie. Zawartość acetyleny w skroplonym tlenie już w ilości ok. 0,0006% przedstawia niebezpieczeństwo wybuchu.

Eksplozja acetyleny, jakkolwiek mająca charakter raczej lokalny (rozerwaniu ulega tylko zazwyczaj kondensator), powoduje unieruchomienie urządzenia na znaczny okres czasu.

W nowoczesnych urządzeniach systemu Elliott acetylen jest nie tylko wymrażany ale również usuwany przez adsorpcję na żelu kwasu krzemowego umieszczonym w tzw. „akumulatorze zimna”. Akumulator ten jest włączony bezpośrednio po regeneratorach przed wejściem powietrza do urządzeń skraplających. Aparat tego typu może bez obawy pracować w sposób ciągły przez okres półroczny.

O ile acetylen nie jest całkowicie usuwany przed wejściem do aparatu skraplającego, stosuje się oddzielne odparowywanie ciekłego tlenu pod ścisłą kontrolą analityczną w dodatkowym parowniku, który ustawiony jest z boku właściwej kolumny rektyfikacyjnej przy stałym wyprowadzaniu części cieczy wzbogaconej w acetylen.

Niekiedy przeprowadza się na żelu kwasu krzemowego adsorpcję acetyleny z powietrza skroplonego w jego przejściu do kolumny górnej. Absorbenty z żelu kwasu krzemowego są przeważnie w tym przypadku umieszczone we wspólnej obudowie z filtrami ceramicznymi do CO₂. W metodzie „Stacey-Kellog” zastosowano urządzenie do katalitycznego utleniania acetyleny, które umieszczono bezpośrednio za sprężarką powietrza.

Zastosowanie tlenu

Obecnie tlen zaczyna odgrywać bardzo poważną rolę zarówno w procesach nowoczesnej chemii jak też i w hutnictwie.^{24, 25)} Przyczyną, dla której zastosowanie tlenu obejmuje coraz szerszy zakres, jest możliwość poprawienia ekonomii szeregu procesów produkcyjnych.

Zastosowanie tlenu w procesach technologicznych należy rozpatrywać przede wszystkim od strony kinetyki chemicznej. Podwyższone prawie pięciokrotnie stężenie tlenu w stosunku do stężenia jego w powietrzu powoduje przyspieszenie przebiegu reakcji chemicznych na skutek zwiększenia stężenia reagujących substancji, które zgodnie z prawem działania mas jest jednym z czynników podwyższających szybkość reakcji.

Znaczne podwyższenie się temperatury reakcji prowadzonych przy współdziałaniu czystego tlenu — spowodowane m. in. ograniczeniem strat cieplnych dzięki nieobecności balastu azotowego wpływa również korzystnie na dalsze zwiększenie szybkości procesu chemicznego.

Powiększenie szybkości prowadzonej reakcji pozwala na przetworzenie większych ilości materiału, w krótszym okresie czasu w aparaturze o mniejszej objętości. Powyższe umożliwia zmniejszenie kosztu inwestycyjnego i związanych z tym kosztów amortyzacji kapitału oraz kosztów remontu. Ponadto, na skutek zmniejszenia strat powodowanych przetwarzaniem niepotrzebnego balastu gazów obojętnych, zmniejsza się zużycie energii, zmniejszają się straty ciepła i straty materiałowe, a równocześnie rośnie ogólna wydajność procesu w przeliczeniu na jednostkę objętości aparatury.

Z wyżej wymienionych względów zastosowanie tlenu pozwala na znaczną intensyfikację procesów prowadzonych w istniejących urządzeniach i to przy równocześnie polepszonym efekcie gospodarczym, lub też pozwala na budowanie urządzeń o mniejszych rozmiarach i większej sprawności. Możliwość lepszego, bardziej wydajnego prowadzenia niektórych reakcji z powietrzem o wyższym stężeniu tlenu pozwala

*) Małe aparaty tego typu były instalowane w czasie ostatniej wojny na statkach, a nawet samolotach.

**) W urządzeniu produkującym 5 000 m³ tlenu w godzinie otrzymuje się ok. 200 m³/h argonu o czystości 90—95% i 0,03 m³/h „koncentratu” kryptonu z ksenonem (5%). Mieszanina kryptonu z ksenonem po oczyszczeniu służy do napełniania żarówek, których ekonomia energetyczna zwiększa o ok. 20%).

***) Opisanego typu aparat został budowany dla zasilania procesu konwersji metanu (z gazu ziemnego) w fabryce paliw w Brownsville (Texas) produkującej metodą Fischera i Tropscha („Hydrocoal”) ok. 1 000 ton ciekłych węglowodorów na dobę. Para nadmiarowa z procesu syntezy służy do napędu turbosprężarek powietrza.

na obniżenie wskaźników zużycia materiałów i powiększenie zdolności produkcyjnej instalacji.

Zastosowanie tlenu w wielu przypadkach umożliwiło wykorzystanie uboższych surowców na równi z surowcami bogatymi, których wymaga proces prowadzony przy pomocy powietrza niewzbogaconego w tlen. Niektóre procesy, a w szczególności endotermiczne wytwarzanie gazu wodnego prowadzone dotychczas w sposób okresowy, daje się przy zastosowaniu tlenu zamienić na ciągłe. Stopień czystości produkowanego tlenu musi być przystosowany do procesu technologicznego, w którym jest zastosowany.

Powietrze atmosferyczne poza azotem (ok. 78%) i tlenem (ok. 20,9%) zawiera szereg innych gazów, które zależnie od swojej własności fizycznych występują w odnośnych frakcjach.

Azot uchodząc z aparatu rektyfikacyjnego jest zanieczyszczony tlenem, argonem, wodorem, helem i neonem. Tlen natomiast zawiera azot, argon, ksenon, krypton, dwutlenek węgla i parę wodną. Te dwa ostatnie składniki zawiera tlen w ilościach odpowiadających zawartości ich w powietrzu sprężonym wchodzącym do urządzenia rozdzielającego.

Wyrób gazu do syntez chemicznych, szczególnie w metodach stosujących cyrkulację reagentów wymaga gazu o małej ilości zanieczyszczeń, które nagromadzałyby się w ciągu procesu, obniżając ciśnienia cząstkowe substratów (argon). Zaliczyć tu należy w pierwszym rzędzie syntezę amoniaku. W tym przypadku do produkcji gazu stosować należy tlen o możliwie wysokiej czystości.

Produkcja gazów opałowych nie stawia tak wysokich wymagań; decydującym momentem jest tutaj zasadniczo koszt produkcji. Zgazowywanie bowiem paliw stałych w generatorach o ruchu ciągłym, przy zastosowaniu podmuchu tlenowo-parowego wymaga tylko ok. 20% tlenu w stosunku do produkowanego gazu. Znaczne nawet zmniejszenie czystości tlenu w tym przypadku w małym tylko stopniu odbija się na składzie gazu. Do powyższego celu stosuje się tlen o czystości 75–95%.

Stosowane obecnie w coraz szerszym zakresie dodawanie tlenu do powietrza w procesach hutniczych nie wymaga również tlenu wysokiej czystości.

Z wyjątkiem szczególnych przypadków „świeżenia” stali, w których niekiedy stosuje się tlen 85% wystarczy na ogół powietrze wzbogacone do zawartości tlenu 31%. W tym przypadku czystość tlenu nie odgrywa żadnej roli. Ze względu na to jednak, że tlen dodaje się w wielkim piecu bezpośrednio do dysz powietrznych z ominięciem nagrzewnic (Cowpe-rów), które są zawsze nieszczelne, zachodzi potrzeba wyższego podgrzania dmuchu. Dolną granicą jest tu stężenie tlenu 45% ponieważ przy tym stężeniu należy podnieść temperaturę nagrzewnic dmuchu aż o 150°, co ze względu na wymurowanie jest już niebezpieczne.

W przemyśle chemicznym z zastosowaniem tlenu spotykamy się w rozmaitych dziedzinach:

1. Wytwarzanie gazu z paliw stałych.
2. Konwertowanie metanu z parą wodną.
3. Wytwarzanie gazu do syntezy metanolu z drewna.
4. Wytwarzanie acetyleny przez częściowe utlenienie węglowodorów.
5. Wytwarzanie gazu przez rozkład olejów mineralnych.
6. Wytwarzanie kwasu azotowego.
7. Produkcja kwasu siarkowego.
8. Wytwarzanie chloru drogą utleniania chlorowodoru.
9. Produkcja sody.

Poza tym prowadzone są prace badawcze w kierunku zastosowania tlenu w procesie wytwarzania: karbidu (10), fosforu (11), w hutnictwie szkła (12), w przemyśle cementowym (13) oraz w szeregu dziedzin przemysłu organicznego jak np. uzyskiwanie formaldehydu z metanu (14), utlenienie pod zmniejszonym ciśnieniem etanu i propanu na etylen i propylen itp.

ad 1. Wytwarzanie gazu z paliw stałych

Projekt zastosowania tlenu w procesie zgazowania węgla był podany poraz pierwszy przez Lindego w roku 1898. Wysoka cena tlenu uniemożliwiła w tym czasie jednak wykorzystanie tego projektu. Generatory do produkcji gazu wodnego przeważnie typu Kerpego z rusztem stożkowym lub podobne z płaskim rusztem Brasserta, zasilane koksem hutniczym pracowały dotychczas w sposób okresowy. Do pokrycia zapotrzebowania ciepła w procesie wytwarzania gazu wodnego ($C + H_2O = CO + H_2$ — „bieg zimny” generatora)

spalano część koksu wdmuchiwanym powietrzem („bieg gorący” generatora). Część powstającego w tym procesie gazu „powietrznego” może być wykorzystana do otrzymania w dalszej fazie przeróbki mieszaniny wodoru z azotem do syntezy amoniaku. (Zużycie koksu w tym przypadku wynosi ok. 2 kg na 1 kg amoniaku). Zastosowanie tlenu w procesie tym umożliwiło prowadzenie ruchu generatorów w sposób ciągły, gdyż tlen wprowadzony równocześnie z parą wodną, spalając część paliwa, kompensuje rozchód ciepła zużywanego na wytworzenie gazu wodnego.²⁶⁾ Nowy sposób pracy urządzenia pozwala na zaoszczędzenie ok. 25–30% paliwa i na równoczesne zwiększenie zdolności produkcyjnej generatorów o 30–40%. Zużycie tlenu w takim systemie wynosi w przybliżeniu 0,6 Nm³ (90% O₂) na 1 kg amoniaku.

Dzięki ciągłemu charakterowi procesu zgazowywania przebieg pracy oraz obsługa urządzenia znacznie się upraszcza.

Tlen może być również zastosowany jako czynnik pozwalający na wytwarzanie gazu do syntez chemicznych z niskowartościowych paliw.^{27, 28)}

Pierwsze patenty na zgazowanie węgla kamiennego mieszanką parowo-tlenową uzyskał Drave w roku 1927. W roku 1928 Winkler uruchomił w zakładach Leuna generatory, w których zgazowywano drobnosiarnisty węgiel brunatny („fluidyzacja”), stosując podmuch powietrza zawierającego ok. 50% tlenu.²⁹⁾ Przy zastosowaniu w ten sposób otrzymywanego gazu do syntezy amoniaku należy liczyć się z zużyciem ok. 0,7–0,8 Nm³ tlenu na 1 kg NH₃.

Koncern niemiecki I. G. w szeregu fabryk budowanych bezpośrednio przed ostatnią wojną, lub w czasie jej trwania (m. in. Zakłady w Dworach k. Oświęcimia) zastosował generatory systemu Würtza do przerabiania półkoksu i innych niespiekających się paliw na gaz do syntezy. Z generatorów tego typu, w których panuje bardzo wysoka temperatura odprowadza się żużel w postaci ciekłej. Podobne odprowadzenie popiołu w formie stopieńce spotyka się w generatorach systemu Thyssen-Galocsy²⁹⁾, które zasilane są koksem hutniczym oraz pyłem węglowym wprowadzanym do palników tlenowo-parowych umieszczonych na obwodzie generatora.

Przez zredukowanie postojów generatorów do minimum, zmniejszenie trudności z odzyskiwaniem oraz z oczyszczaniem i remontem rusztów zwiększyła się znacznie wydajność produkcyjna urządzeń generatorowych liczona na jednostkę przekroju generatora.

Dążenie do wykorzystania paliw odpadkowych znalazło wyraz w budowie generatora systemu Koppersa do zgazowania pyłu węglowego przy pomocy tlenu i pary. Generator taki pracuje obecnie w Finlandii.

W przemyśle gazowniczym spotykamy dziś również konstrukcje generatorów ciśnieniowych (p = ok. 20 at). W generatorach budowanych przez firmę „Lurgi” przez zastosowanie tlenu i pary wodnej przerabiać można niespiekające się paliwa węglowe na gaz o znacznej zawartości metanu (ciśnienie sprzyja powstawaniu metanu^{30, 31, 32)}. Proponuje się także zastosować tlen do podziemnego zgazowywania złóż węglowych³³⁾. Metoda ta realizowana w Związku Radzieckim jest obecnie przedmiotem doświadczeń w Belgii, Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej i we Włoszech.

ad 2. Niecałkowite spalanie gazu ziemnego oraz konwersja zawartego w gazie koksowniczym metanu z parą wodną i tlenem

Procesy powyższe prowadzące do uzyskania gazów do syntezy zostały nie tylko znacznie uproszczone przez stosowanie tlenu, ale równocześnie wyeliminowano bardzo kosztowną żaroodporną stal chromo-niklową używaną do budowy reaktorów.

Dotychczas prowadzono reakcję konwersji metanu z parą wodną w wykonanych z żaroodpornej stali rurach, wypełnionych katalizatorem (cylinderki Ø 15 mm sporządzone z cementu glinowego z dodatkiem niklu i tlenku magnezu) i ogrzewanych przepływem gazami spalinowymi.

Nowe reaktory składają się z palnika zasilanego metanem, lub gazem koksowniczym i gorącą (600°C) mieszaniną tlenu i pary wodnej oraz z dużej komory reakcyjnej wyłożonej materiałem ceramicznym. U dołu komory umieszczona jest dwumetrowej grubości warstwa ziarn dolomitu pokrytych rozdrobnionym nikiem. (Straty niklu uzupełnia się przez ciągłe wprowadzanie roztworu azotanu niklowego do strugi wchodzących do reakcji gazów). W przypadku wytwarzania gazu do syntezy amoniaku wprowadza się do reakcji nie tlen czy-

sty, ale wzbogacone w tlen powietrze (40% O_2), a wtedy zużywa się ok. 0,4 Nm³ tlenu 90% na 1 kg NH_3 . Zaznaczyć należy, że do niedawna gaz koksowniczy przygotowywano do syntezy amoniaku drogą wykrapiania i oczyszczania w niskich temperaturach. Metoda ta wymaga kosztownych i bardzo skomplikowanych urządzeń oraz znacznego zużycia energii.

ad 3. Wytwarzanie gazu do syntez metanolu z drewna

W celu uzyskania wolnego od związków siarki gazu do syntezy metanolu zgazowuje się drewno przy pomocy tlenu w generatorach typu „Lacotte”. Tego rodzaju instalacje pracują na terenie Francji oraz Finlandii.³⁵⁾

ad 4. Wytwarzanie acetyleny przez częściowe utlenienie węglowodorów

Wytwarzanie acetyleny z metanu i innych węglowodorów odbywa się przez częściowe utlenienie ich w bardzo wysokiej temperaturze czystym tlenem (substraty podgrzewa się przed reakcją do ok. 400°C³⁵⁾, a gazy po reakcji b. szybko schładza).

Metoda powyższa została wypróbowana w zakładach w Oppau. Uzyskuje się ok. 31% z teoretycznie możliwej ilości acetyleny.³⁶⁾ Po odebraniu acetyleny za pomocą wody, gazy poreakcyjne, złożone głównie z wodoru i tlenku węgla, mogą być wykorzystane do innych syntez.

Metoda ta przedstawiająca się korzystnie pod względem gospodarczym, prawdopodobnie w przyszłości będzie konkurować z otrzymywaniem acetyleny drogą przez karbid, a przypuszczalnie również i z nowszą metodą produkcji acetyleny z gazu koksowniczego lub z metanu w silnie chłodzonym (b. wielka szybkość gazu) łuku elektrycznym zasilanym jednokierunkowym prądem o wysokim napięciu.

ad 5. Zgazowanie rozkładowe olejów mineralnych

Małe ilości tlenu wprowadzone w procesie rozkładowego krakowania olejów mineralnych, wpływają korzystnie na wydajność produkcji gazu świetlnego.

ad 6. Proces wytwarzania kwasu azotowego

W produkcji rozcieńczonego kwasu azotowego tlen może być zastosowany jako czynnik intensyfikujący zarówno proces utleniania amoniaku jak i proces utleniania NO do NO_2 .³⁷⁾

Powolny proces utleniania się tlenku azotu do dwutlenku może zostać stosunkowo znacznie przyspieszony przez podwyższenie stężenia tlenu w gazach reagujących, a w sposób ten zostaje równocześnie przyspieszony proces absorpcji w wieżach. Według Kasatkina³⁸⁾ granica opłacalności podwyższenia stężenia tlenu w powietrzu stosowanym do procesu leży ok. 27,5% O_2 , co wyraża się zużyciem ok. 250 Nm³ tlenu na 1 tonę kwasu (100%), przy równocześnie dwukrotnie powiększonej zdolności absorpcyjnej systemu. W otrzymywaniu stężonego 98,5% kwasu azotowego metodą „Ho-ko” tlen odgrywa rolę podstawową. W procesie tym 96—98% tlen służy do bezpośredniego utlenienia skroplonego czterotlenku azotu w obecności rozcieńczonego kwasu azotowego i przeprowadzenia go w ten sposób w kwas stężony. Reakcję prowadzi się pod ciśnieniem 50 at w stalowych autoklawach wyłożonych blachą aluminiową. Metoda powyższa eliminuje zużycie kwasu siarkowego stosowanego przedtem do stężenia kwasu azotowego drogą oddestylowania go z trójskładnikowego układu: kwas azotowy — woda — kwas siarkowy.

Zużycie tlenu w tym procesie wynosi ok. 150 Nm³ na 1 tonę HNO_3 .

ad 7. Produkcja kwasu siarkowego

Wprowadzenie tlenu do przemysłu kwasu siarkowego pozwala na intensyfikację produkcji zarówno w procesie komorowym jak i kontaktowym.³⁹⁾

Utlenienie surowców siarkonośnych w strumieniu wzbogaconego w tlen powietrza daje nie tylko bogatsze w dwutlenek siarki gazy piecowe, ale także dzięki wysokiej temperaturze reakcji powoduje spiekanie się (aglomerację) wypalników, co ma znaczenie w ich dalszym przerobie hutniczym. Mniejsza objętość gazów zmniejsza obciążenie wszystkich

urządzeń produkcyjnych, obniża zużycie energii na przetłaczanie gazów oraz zmniejsza również zużycie kwasu azotowego, powiększając równocześnie szybkość utleniania SO_2 do SO_3 w procesie komorowym.⁴⁰⁾ Podwyższenie stężenia dwutlenku siarki oraz tlenu w gazach piecowych ma również dodatni wpływ na kinetykę procesu kontaktowego utleniania SO_2 i pozwala na znaczne skrócenie czasu zetknięcia się gazów z katalizatorem.^{42, 43, 44)}

W czasie ostatniej wojny dodawanie tlenu dla zintensyfikowania produkcji H_2SO_4 stosowane było w Związku Radzieckim i w Kanadzie.²³⁾

Fabrykacja wysokoprocentowego oleum została również znacznie uproszczona dzięki możliwości łatwego uzyskiwania stężonego SO_3 przy zastosowaniu tlenu.

ad 8. Wytwarzanie chloru drogą utleniania chlorowodoru („chlor bez sody”)

Stale rosnące zapotrzebowanie chloru w przemyśle związków organicznych, niewspółmierne ze zużyciem wodorotlenków, spowodowało konieczność uzyskiwania chloru również na drodze nieelektrolitycznej. W tym celu wprowadza się obecnie utlenianie tlenem chlorowodoru otrzymywanego ubocznie w procesach chlorowania węglowodorów.²³⁾

ad 9. Produkcja sody

Wprowadzenie dodatku tlenu do powietrza zasilającego wapienniki pozwala na oszczędność ok. 15% paliwa i uzyskanie bogatszych w dwutlenek węgla gazów (np. zamiast 30—35% 60—70% CO_2). Wyższe stężenie dwutlenku węgla wpływa korzystnie na szybkość procesu karbonizacji w metodzie Solvaya, umożliwiając w ten sposób powiększenie zdolności produkcyjnej kolumn karbonizacyjnych. Zmniejszenie ponadto ogólnej objętości gazów skutkiem ograniczania ilości zawartego w nich azotu powoduje zmniejszenie strat amoniaku i pary oraz zużycia energii na przetłaczanie.

ad 10. Wytwarzanie karbidu (CaC_2) z pominięciem pieca elektrycznego

Proces ten będący obecnie przedmiotem studiów w Związku Radzieckim⁴⁴⁾ i Francji²³⁾ wydaje się z punktu widzenia gospodarczego możliwy do realizacji jedynie łącznie z wykorzystaniem powstającego w reakcji gazu (ok. 6000 m³ na 1 tonę karbidu) zawierającego 60—90% tlenku węgla. Zużycie koksu w tej metodzie w porównaniu z metodą elektrotermiczną jest znacznie większe. Proces prowadzi się w piecu hutniczym. Zrealizowanie przemysłowe takiej instalacji jest prawdopodobnie tylko kwestią czasu.

ad 11. Wytwarzanie fosforu i kwasu fosforowego

Wymieniony proces technologiczny jest również badany w Związku Radzieckim. Zużycie tlenu jest stosunkowo wysokie, gdyż wynosi bowiem ok. 8000 m³ na 1 tonę fosforu. Utlenienie fosforu do kwasu ortofosforowego przebiega bez przeszkód w strumieniu tlenu i pary wodnej, a kondensacja powstającej mgły kwasu jest całkowicie opanowana. Interesujące byłoby połączenie produkcji fosforu z wytwarzaniem karbidu i gazu w jeden proces technologiczny.

ad 12. Przemysł szkła

W piecach hutniczych do topienia szkła próbuje się stosować tlen jako dodatek do powietrza zasilającego palniki gazowe lub olejowe dla podwyższenia temperatury stopu.²³⁾ Mniejsze ilości gazów spalinowych wpływają korzystnie na zmniejszenie strat unoszonego ciepła, wyższa temperatura płomienia pozwala na przeniesienie większego odsetku ciepła na stop przez promieniowanie, a nie konwekcję. Czynniki te pozwalają na uzyskanie znacznych oszczędności paliwa.

ad 13. Przemysł cementowy

Wprowadzenie tlenu do technologii cementu może podwyższyć ekonomię cieplną procesu. Wydajność cieplna urządzeń do wypalania klinkieru cementowego jest bardzo niska na skutek złej konwekcji ciepła do materiału wypalanego. Prowadząc opalanie z powietrzem wzbogaconym w tlen uzyskać można znacznie wyższą temperaturę płomienia, przy której duża

część ciepła przenosi się przez promieniowanie na klinkier. W efekcie końcowym uzyskać można oszczędność paliwa (ok. 20%) i zwiększyć zdolność przerobczą urządzeń.^{45, 46)}

ad 14. Uzyskanie formaldehydu drogą częściowego utleniania metanu⁴⁷⁾

Ta interesująca metoda, która pozwala na bezpośrednie, z pominięciem procesu syntezy metanolu, wytwarzanie formaldehydu z metanu, prowadzona poprzednio za pomocą zozonizowanego powietrza stała się bardzo oszczędna przy zastosowaniu tlenu, który w bardziej stężonej postaci poddaje się procesowi ozonizacji.

Wymienione powyżej zastosowania tlenu w przemyśle chemicznym nie wyczerpują tematu. Pominięto tu zupełnie możliwości stosowania tlenu w procesach częściowego utleniania w fazie gazowej szeregu substancji organicznych (np. etylen, naftalen itd.⁴⁸⁾ oraz nie uwzględniono masujących się problemów związanych z korzyściami wynikającymi ze stosowania szeregu substratów w postaci bardziej stężonej (np. zastosowanie m. in. stężonego SO_2 w procesie sulfitowym uzyskiwania celulozy⁴⁹⁾ itp.).

Zastosowanie tlenu w hutnictwie metali ma swoją oddzielną kartę^{50, 51)}.

Tlen zaczyna być stosowany obecnie do wszystkich prawie procesów technologicznych wyrobu żeliwa i stali^{52, 53, 54, 55, 56)} począwszy od spiekania rud, jako dodatek do powietrza („dmuchu”) w wielkich piecach⁵⁷⁾. Do świeżenia stali⁵⁸⁾ (piece Martina^{59, 60, 61, 62)} gruszki Thomassa i Bessemera^{63, 64, 65, 66)}, przetapiania złomu itp., a nawet w niektórych procesach uszlachetniania stali w piecach elektrycznych.^{67, 68)}

Tlen w hutnictwie nie tylko pozwala na powiększenie zdolności produkcyjnej istniejących urządzeń o 10 — 30%, ale równocześnie powoduje — podobnie jak w urządzeniach chemicznych — zwiększenie sprawności termicznej, zmniejszając zużycie paliwa o 10 — 20%⁶⁹⁾.

Bardzo interesujące jest zastosowanie tlenu w procesie produkcji stopów żelazo-manganowych (wysoka temperatura). Tlen pozwala ponadto na ulepszenie jakości produkowanych materiałów; zaznacza się to wyraźnie w procesach świeżenia, przy otrzymywaniu bardzo miękkiej stali nisko węglistej (poniżej 0,3% C). Specjalnie korzystne okazało się działanie tlenu w procesie świeżenia stali chromowej, gdzie na skutek zwiększenia szybkości procesu, mniej chromu ulega utlenieniu.

Za przykładem hut i stalowni podążył również i przemysł metali nieżelaznych, który, wykorzystując możliwość uzyskiwania wyższej temperatury, zaczął stosować tlen do wytopienia miedzi, niklu, cynku i ołowiu.

Prowadzone są również próby z zastosowaniem tlenu do selektywnej flotacji rud miedzi i cynku.^{70, 71, 76)}

Możliwość korzyści, jakie można by uzyskać przez zastosowanie tlenu w energetyce, spowodowała rozpoczęcie badań i doświadczeń idących w kierunku wykorzystania tlenu jako dodatku do powietrza celem polepszenia sprawności energetycznej silników spalinyowych⁷²⁾.

Wielkość tlenowni, zagadnienie rezerw produkcyjnych i koszty produkcji

Potrzeby rozmaitych gałęzi przemysłu w zakresie wykorzystania tlenu stawiają — poza jakością — określone wymagania dotyczące wielkości urządzeń oraz ich rezerw.

Przy zgazowywaniu paliw stałych w procesie ciągłym zużycie tlenu wynosi przeciętnie 0,2 Nm^3 na 1 Nm^3 produkowanego gazu. Do wytworzenia 1 Nm^3 gazu do syntezy amoniaku drogą niecałkowitego spalania metanu zawartego w gazie koksowniczym potrzeba ok. 0,11 Nm^3 tlenu.

W metodzie Lurgi, według której prowadzi się zgazowanie stałego, niespiekającego się paliwa pod ciśnieniem, dla uzyskiwania gazu użytkowanego w miastach, gazu bogatego w metan, zużycie tlenu 95—98% wynosi ok. 0,15 Nm^3 na 1 Nm^3 gazu *).

Orientacyjnie zużycie tlenu w przemyśle metalurgicznym przedstawia się następująco.⁷³⁾ Wielki piec (dmuch z zawartością 26% O_2) zużywa 186 Nm^3 tlenu 80% na 1 tonę surowki. Piec z niskim szybem (bez nagrzewnic) z dmuchem tlenu

wysokoprocetowego (80% O_2) wymaga 1170 Nm^3 na 1 tonę surowki, a gruszka Thomassa (dmuch z zawartością 31% O_2) 72 Nm^3 tlenu na 1 tonę stali. Wielkość budowanych jednostek produkujących tlen dla celów technologicznych waha się w bardzo szerokich granicach. Dolną granicą jest jednostka o zdolności produkcyjnej 50 ton tlenu na dobę (ok. 1500 Nm^3/godz). Górny pułap nie jest ograniczony i zależy poniekąd od rodzaju napędu turbosprężarki. (Górna granica jednostkowego napędu elektrycznego stanowi obecnie ok. 3,5 MW, co odpowiada produkcji rzędu 120 ton tlenu na dobę). Największe budowane obecnie jednostki napędzane turbinami parowymi nie przekraczają na ogół produkcji dobowej 2000 ton tlenu.⁷⁴⁾

W przemyśle hutniczym nie buduje się w zasadzie rezerwowych urządzeń tlenowni, gdyż w razie braku tlenu można prowadzić ruch w sposób normalny przy obniżonej ilości przerobu. Tutaj więc przerwy w produkcji tlenu przez okres 2—7 dni, powtarzające się dwa lub trzy razy do roku, z uwagi na konieczność odgrzania i oczyszczenia aparatu tlenowego, nie odgrywają w bilansie produkcyjnym prawie żadnej roli.

Inaczej przedstawia się to zagadnienie w przemyśle chemicznym, gdzie zapewnienie ciągłości procesu produkcyjnego wysuwa się na plan pierwszy. Tlenownie projektowane w tym przemyśle muszą posiadać tego rodzaju rezerwy, ażeby ruch zakładu w okresie odgrzewania i zamrażania aparatu tlenowego nie ulegał większym wahaniom.

Koszt uzyskania tlenu zależy w pierwszym rzędzie od wielkości urządzenia, w drugim od wymagań dotyczących czystości produktu. (np. 73% tlen jest o 15% tańszy od tlenu 98%⁷⁵⁾).

Koszty produkcji tlenu nieczystego wynoszą 1/6 do 1/4 kosztu tlenu czystego uzyskiwanego w małych urządzeniach starego typu. Ogólnie przyjmuje się, że koszt wytworzenia 1 tony tlenu w urządzeniu o zdolności produkcyjnej 50 t na dobę jest ok. dwukrotnie wyższy od kosztu 1 tony tlenu wyprodukowanego w aparaturze o wydajności 500 t na dobę.

Jednostki produkcyjne o wydajności 500 t tlenu na dobę są uważane obecnie za najbardziej ekonomiczne, mimo że jednostki większe np. 1000-tonowe mogłyby pracować z lepszym efektem gospodarczym. Trudności wyłaniające się w związku z koniecznością ciągłego odbioru pełnej ilości produkowanego tlenu uniemożliwiają zazwyczaj stałe wykorzystanie całkowitej zdolności produkcyjnej wielkich aparatów.

Powyższe jest przyczyną, że jednostki bardzo duże uważa się raczej za mniej ekonomiczne.

W kosztach produkcji tlenu należy uwzględnić, poza zużyciem energii, wody chłodzącej, robocizny także koszty konserwacji urządzenia oraz amortyzację i oprocentowanie kapitału inwestycyjnego *).

Tabela 1. Zużycie energii w ważniejszych urządzeniach do produkcji tlenu liczone na jednostkę objętości

Metoda produkcji	Wielkość produkcji $\text{Nm}^3 \text{O}_2/\text{h}$	Czystość produkowanego tlenu w % obj.	Zużycie energii w kWh na 1 $\text{Nm}^3 \text{O}_2$
Linde-Fränkli	3600 — 4000	97 — 98,5	0,45 — 0,5
„Linde Air-Product”	5000	95,0	0,5
L’Air Liquide „Oxy-ton”			0,48
	3670	96,6	
„Stacey-Kellogg”	3700	96,5	0,51
„Elliott”	4310	99,5	0,54
„Rescol”	4150	99,5	0,49
„Hydrocarbon Research”	5000	96,0	0,56
„ ”	60000	95,0	0,57
„ ”	5000	99,5	0,55
(kaskadowa)			

*) Nowoczesne wielkie jednostki tlenowe obsługujące zazwyczaj 5—8 pracowników (zależnie od rodzaju napędu maszyn) pod nadzorem mistrza.

Zywotność urządzenia tlenowego dla obliczenia amortyzacji i oprocentowania kapitału przyjmuje się na 15 lat, budynków na 25 lat. Roczne koszty napraw urządzenia wynoszą ok. 4,5% a remont budynków ok. 2,5% kosztu inwestycyjnego odnośnych pozycji.

*) Reakcja tworzenia się metanu jest egzotermiczna i stąd wynika mniejsze zużycie tlenu, aniżeli w metodach beczciśnieniowych. Produkowany gaz może być po skonwertowaniu metanu z parą wodną użyty również i do syntez chemicznych.

Powyższe wiąże się ściśle z rodzajem i rozmiarami instalacji.

Podawane w literaturze zużycie energii w jednostkach produkujących powyżej 120 t tlenu na dobę nie przekracza 0,6 kWh na 1 Nm³ tlenu.

W podanej powyżej tabeli 1 zestawione jest na podstawie publikacji^{18, 22)} orientacyjne zużycie energii dla otrzymania tlenu w aparatach różnego typu.

Nie wszystkie podane w tabeli liczby są wzięte z instalacji pracujących, niektóre z nich opierają się jedynie na obliczeniach teoretycznych.

W dzisiejszym stanie techniki budowy aparatów i urządzeń do produkcji tlenu zbliżono się prawdopodobnie już do dolnej granicy kosztu produkcji i w najbliższej przyszłości nie należy się spodziewać większego obniżenia ceny tlenu. Znaczniejszą obniżkę kosztu produkcji dałoby się przypuszczaćnie osiągnąć w momencie wprowadzenia do tego przemysłu turbin gazowych do napędu turbosprężarek powietrza.

Wnioski

Niski koszt produkcji tlenu oraz korzyści wynikające z jego stosowania, tłumaczą w pełni przyczynę coraz bardziej rozszerzającego się stosowania tlenu zarówno w procesach przemysłu chemicznego jak i hutniczego.

Bardzo korzystne perspektywy rozwoju obydwu wyżej wymienionych przemysłów leżą w możliwości połączenia procesu wielkopiecowego do otrzymywania surowki z produkcją gazu, nadającego się do syntez chemicznych przy zastosowaniu dmuchu wzbogaconego w tlen. Korzyści z takiego systemu pracy byłyby następujące: zaoszczędzenie nie tylko koksu hutniczego, ale w ogóle paliwa oraz kosztownych urządzeń do wyrobu gazu, możliwość budowy niższych pieców hutniczych, które nie wymagają najlepszych gatunków twardego koksu, produkujących takie same stosunkowo ilości żelaza co piece wysokie. Przy dmuchu zawierającym ok. 60% tlenu uzyskiwany gaz składa się z ok. 60% tlenku węgla, 10% wodoru, 10% dwutlenku węgla i 20% azotu. Gaz taki po odpowiedniej przeróbce nadawać się może zarówno do syntezy amoniaku, jak i wyrobu syntetycznych paliw płynnych.

Zapewne dalszy rozwój niektórych działów przemysłu chemicznego i hutniczego zależeć będzie od możliwości rozporządzania dostateczną ilością taniego tlenu.

Otrzymano 7.VIII.54

L i t e r a t u r a

1. Waeser B., *Die Luftstickstoffindustrie*, Leipzig 1934
2. Hausen H., *Die physikalischen Grundlagen der Gasverflüssigung und Rektifikation*. 50 Jahre Kältetechnik Geschichte der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A-G (1929)
3. Kirk R. E. — Othmer DF — *Encyclopedia — of Chemical Technology* New-York 1947
4. Winnacker K., Weingärtner E., *Chemische Technologie*, München 1950/51
5. Hausen H., *Über den Wärmeaustausch in Regeneratoren*, Techn. Mechanik, Leipzig 1930
6. Bishop T., *Iron Coal Tr. Rev.* **158**, 720 (1948)
7. Convey M. J., *Iron a. Steel Eng.*, **28**, 3, 58 (1951)
8. Burow M. N., *Kislorod, zbornik statiej*, nr 1 (1933)
9. Graff A., *Rev. Luxembourg*, **41**, 1 (1949)
10. Glizmanienko D. L., *Proiswodstwo kisloroda*, Moskwa-Leningrad 1941
11. Usjukin I. P., *Kislorod*, **3**, nr 5, 35 (1946)
12. Gelperin N. N., Zelikson G. M., Rapaport L. L., *Sprawoznik po razdzieleniu gazowych smiesiej mietodom gluboko o ochlaidzenija*, Moskwa-Leningrad 1953
13. Gersz S. J., *Glubokoje ochlaidzenije*. Dopolniennoje izdanije s atlasom, Moskwa-Leningrad 1947
14. Gersz S. J., *Glubokoje ochlaidzenije*, Moskwa-Leningrad 1949
15. Gersz S. J., *Obogaszczennyj vozduch*, Moskwa-Leningrad 1939
16. Fastowskij W. G., *Razdielenije gazowych smiesiej*, Moskwa-Leningrad 1947
17. Linde R. VDI, **76**, 570, (1932)
18. Wucherer J., *Iron Coal Tr. Rev.*, **159**, 723 (1949)
19. Maikow M. P., Pawłow K. F., *Sprawoznik po glubokomu ochlaidzeniju w tiechnike*, Moskwa-Leningrad 1949
20. Park I. R., *Iron Coal Tr. Rev.*, **158**, 901 (1949)
21. Perry J. H., *Chemical Engineers Handbook*, New York-London 1941
22. Usjukin I. P., *Kislorod*, **4**, nr 4, 1, (1947)
23. Guillaméron P., *Chimie et Ind.*, **62**, 354 (1949)
24. Bomsztajn E. I., *Kislorod*, **4**, nr 1, 35 (1947)
25. Reszelnikow N. F., *Kislorod*, **3**, nr 1, 13 (1946)
26. Karchow N. W., *Kislorod*, **1**, nr 4, 51, nr 2, 12 (1944)
27. Howatt D. D., *Chem. Age*, **55**, 661 (1946)
28. Szaszkin S. A., *Kislorod*, **1**, nr 2, 29 (1944)
29. Iwanow A. F., *Kislorod*, **4**, nr 4, 46 (1947)
30. Łaczinow S. S., *Kislorod*, **1**, nr 2, 37 (1944)
31. Czernyszew A. B., *Kislorod*, **2**, nr 6, 1 (1945)
32. Evans E. W., *Kislorod*, **1**, nr 2, 54 (1944)
33. Nasinow G. O., *Kislorod*, **1**, nr 2, 45 (1944)
34. Delaunay R., *Chimie et Ind.*, **58**, 335 (1947)
35. Sachsse H., *Chemie Ing. - Techn.*, **26**, 245 (1954)
36. Bartholome E., *Chemie - Ing. - Techn.*, **26**, 253 (1954)
37. Zaworonkow N. M., *Kislorod*, **1**, nr 4, 27 (1944)
38. Kasatkin A. G., *Kislorod*, **1**, nr 4, 1 (1944)
39. Malin K. M., *Kislorod*, **1**, nr 4, 10 (1944)
40. Malin K. M., *Kislorod, zbornik statiej* nr 1 (1933)
41. Malin K. M., Arkin N. L., Borieskow G. K., Slinko M. G., *Technologia kwasu siarkowego*, Warszawa 1953
42. Szebakpolskij L., *Kislorod, zbornik statiej*, nr 11 (1934)
43. Borieskow G. K., *Kislorod*, **1**, nr 4, 16 (1944)
44. Galinkier I. S., *Kislorod*, **2**, nr 5, 1 (1945)
45. Łurje Ju. S., Walberg G. S., *Kislorod*, **4**, nr 4, 14 (1947)
46. Arefiew W. A., Wilenczik M. W. *Cement*, **8**, 16
47. Sherwood P. W., *FIAT, Final Report* Nr 608 (1946)
48. Matthews P. W., *BIOS, Final Report* Nr 877 (1946)
49. Eliasberg M. G., *Kislorod*, **1**, nr 4, 38 (1944)
50. Grison M., *Rev. Metall.*, (1947), 9
51. Karwat E., *Stahl u. Eisen*, **55**, 860 (1935)
52. Alexander J. J., *Blast Furn.*, **32**, 1213 (1944)
53. Bardin I. P., *Kislorod*, **1**, nr 1, 14 (1944)
54. Hellbrügge H., *Stahl u. Eisen*, **69**, 256 (1949)
55. Pollitzer W. M., *FIAT, Final Report* Nr 1203 (1947)
56. Pollitzer W. M., *Steel*, **122**, nr 7, 98 (1948)
57. Lennings W., *Stahl u. Eisen*, **55**, 533, 565 (1935)
58. Mozgowoj N. I., *Kislorod, zbornik statiej*, nr 2 (1934)
59. Bulle G., *Stahl u. Eisen*, **60**, 201 (1940)
60. Slottman G. V., Lounsbury F. B., *Iron Age*, **159**, nr 8, 42 (1947)
61. Kerry F. C., Slottman G. V., *Steel*, **119**, nr 23, 106 (1946)
62. Archipow W., *Kislorod, zbornik statiej*, nr 1 (1933)
63. Eilender W., Roeser W., *Stahl u. Eisen*, **59**, 1057 (1939)
64. Haag J., *Stahl u. Eisen*, **45**, 1873 (1925)
65. Davies M. E., *Iron Age*, **162**, nr 10, 87, (1948)
66. Kondakow W. W., *Izw. OTN, ANSSSR*, **10**, 1401 (1946)
67. Berryman I. H., *Iron Age*, **162**, nr 6, 72 (1948)
68. Crockett I. M., Eisaman I. H., *Blast Furn.*, **36**, 1081 (1948)
69. Lobo W. E., *Iron Age*, **160**, nr 3, 49 (1947)
70. Malinowskij W. A., *Kislorod*, **2**, nr 3, 20 (1945)
71. Plaskin I. N., *Kislorod*, **2**, nr 4, 22 (1945)
72. Kuźminow G. P., *Kislorod*, **4**, nr 3, 36 (1947)
73. Karwat E., *Stahl u. Eisen*, **68**, 543 (1948)
74. Sherwood P. W., *Chem. Engng.*, **56**, 97 (1949)
75. Wright C. C., *Circulaire d'informationo techniques*, **8**, 825 (1951)
76. Demjanec A. N., Demjanec E. M., *Kislorod*, **2**, nr 4, 31 (1945)

Utwory sapropelowa jako surowiec dla chemicznej przeróbki

S. Tertil

Główny Instytut Górnictwa

553.983:665.452

Ze względu na trudności w klasyfikowaniu łupków bitumicznych została opracowana metoda analityczna, która pozwala na ocenę jakościową olejów łupkowych. Jako mierniki jakości oleju łupkowego przyjęte zostały: wskaźnik lepkościowy i liczba cetanowa. Na podstawie tych oznaczeń można łupki bitumiczne rozklasyfikować na łupki sapropelowe i łupki węglowe. Oceniono wartość różnych utworów sapropelowych jako surowca do przeróbki chemicznej.

В связи с затруднениями классификации битуминозных сланцев разработан аналитический метод, на основании которого возможна качественная оценка сланцевых масел. Показателями качества сланцевого масла являются в этом случае: вязкозный индекс и цетановое число. На основании этих определений возможно классифицировать битуминозные сланцы на сапропелевые и угольные сланцы. Приведена оценка разных сапропелевых толщ как сырья для химической переработки.

In view of the difficulty of classifying bituminous shales, an analytical method permitting the qualitative estimation of shale oils has been found. The viscosity index and the cetane number have been chosen as factors determining the quality of shale oil. The bituminous shales can be classified as sapropel shales and coal shales on the basis of these determinations. The value of different sapropel deposits as chemical raw material has been discussed.

Ze względu na wzrastające zapotrzebowanie ropy naftowej i produktów z niej otrzymywanych oraz na duże koszty jej wydobycia, związane z coraz głębszymi wierceniami, zagadnienie przeróbki łupków bitumicznych wzbudza duże zainteresowanie w świecie. Wszystkie kraje mające złoża łupków bitumicznych uruchamiają ich przeróbkę względnie przeprowadzają w skali technicznej studia nad jej uruchomieniem.

Jeśli przyjmiemy za F. Fischerem¹⁾, że bituminy stanowią mieszaninę substancji podobnych do żywic, wosków i asfaltów spotykanych w przyrodzie w stanie naturalnym, które pod wpływem ekstrakcji lub pirolizy dają produkty oleiste, to określenie „łupek bitumiczny” jest najbardziej ogólnym określeniem skał nadających się do przeróbki na produkty ciekłe zbliżone mniej lub więcej do ropy naftowej.

Wg innych autorów bituminy łupków zawierają też polimery nienasyconych kwasów tłuszczowych.

Różne są rodzaje łupków bitumicznych i różne metody ich klasyfikacji. W niniejszej pracy nie będziemy zajmować się ich klasyfikacją petrograficzną czy geologiczną. Zagadnienie to w pewnym stopniu omówione zostało w artykule moim opublikowanym w numerze 6 „Nafty” w r. 1950.

Obecnie ograniczyć się do podania, że mianem sapropelu określa się produkt przeróbki materiału roślinnego i zwierzęcego przez bakterie. Przeróbka i osadzanie się sapropelu, tj. szlamu gnilnego odbywało się w jeziorach czy zatokach morskich i zależnie od materiału wyjściowego i składników mineralnych powstawały różne rodzaje łupków bitumicznych. Próbuje się różnych metod do klasyfikacji łupków, jak również stosuje się różne nazwy dla ich określenia, jak np. łupki oleiste, torbanity, boghead, kennelskie, łupki palne, łupki węglowe, łupki sapropelowe lub stosuje się nazwy lokalne, jak kukersit w Estonii.

Chciałbym zaznaczyć, że istnieją też utwory bitumiczne, które właściwie ze względu na małą zawartość popiołu do łupków nie należą, jednak można uważać je za najszlachetniejszą odmianę łupków. Chodzi mianowicie o węgle typu boghead i kennel. Składają się one z czystej prawie substancji organicznej o małej zawartości popiołu i odznaczają się bardzo dużą wydajnością oleju, która dochodzi do 70%. Są one rzadko spotykane w większych ilościach.

W wielu krajach, gdzie łupki bitumiczne są eksploatowane, towarzyszą one węglom kamiennym, jak np. w Szkocji, Francji, Mandżurii i Afryce Południowej.

Wszystkie podziały i klasyfikacje nie prowadzą właściwie do celu, gdyż nie ma na świecie dwóch identycznych rodzajów łupków, dających się zaszerogować pod każdym względem do tej samej grupy, tak jak nie ma dwóch identycznych rodzajów ropy naftowej.

Zarówno Gothan²⁾ w swej książce o węglu, jak również amerykański autor R. D. Georg³⁾ proponują, aby wszystkie łupki dające pod wpływem pirolizy produkty oleiste nazywać łupkami olejistymi.

Podchodząc do zagadnienia klasyfikacji łupków z punktu widzenia surowca dla chemicznej przeróbki, wydają mi się szersze tylko dwa jej rodzaje:

- ilościowa, oparta na wydajności ciekłych produktów w przeliczeniu na suchy surowiec,
- jakościowa, oparta na jakości produktów ciekłych z nich otrzymanych.

Klasyfikacja ilościowa łupków jest prosta i polega na ustaleniu tzw. teoretycznej wydajności oleju za pomocą metody Fischera-Schradera w celu uzyskania możliwości porównania w przeliczeniu na suchy łupek.

Natomiast klasyfikacja jakościowa jest bardziej skomplikowana. Wszelkie próby upraszczania tego zagadnienia nie prowadzą do celu i nie mogą być podstawą do klasyfikacji wszystkich rodzajów łupków czy olejów łupkowych.

Zawodzi np. oparcie klasyfikacji na składzie elementarnym substancji organicznej łupku czy oleju łupkowego względnie na stosunku węgla do wodoru. Analiza elementarna łupku podaje zawartość C nie tylko w bituminie ale także w węglu ewentualnie zawartym w łupku.

Analiza elementarna oleju łupkowego również nie pozwala na ocenę, gdyż wodór jest związany nie tylko z węglem ale także z siarką, azotem i tlenem i to nieraz w związkach wielopierścieniowych z jednym atomem N lub S. Ważna jest natomiast zawartość węglowodorów w oleju łupkowym i ich budowa. Węglowodory, zawarte w dwóch olejach łupkowych o podobnym składzie elementarnym, mogą wykazywać zupełnie różną budowę i różne własności. Możliwe jest też, że olej łupkowy zawierający dużo asfaltu i dużo węglowodorów parafinowych może wykazywać podobny skład elementarny jak olej o małej ilości asfaltu ale bezparafinowy o budowie aromatycznej.

Niecelowość opierania klasyfikacji na analizie elementarnej łupku czy oleju łupkowego obrazuje poniższe zestawienie

Zawartość substancji organ. w łupku	Łupek oleisty	Węgiel sapropelowy
C	70,86 %	77,88 %
H	10,48 %	7,12 %
N, S, O (z różnicy)	18,66 %	15,00 %
C : H	6,76 %	10,93 %
Zawartość w oleju surowym:		
C	84,7 %	84,4 %
H	11,4 %	11,15 %
N, S, O (z różnicy)	3,9 %	4,45 %
C : H	7,4 %	7,57 %
Wydajność oleju z łupku	14 %	31 %
Wydajność oleju z substancji organicznej	72 %	36,6 %
Zawartość węglowodorów w oleju surowym	39 %	69 %
Wskaźnik lepkościowy ciężkich olejów odparafinowanych około	—40 *)	+79 **)

*) Destylat oleju łupkowego o granicach wrzenia 200—300°C pod ciśnieniem 40 mm Hg bez fenoli i zasad pirydynowych ale z innymi związkami azotowymi, odparafinowany.

**) Pozostałość destylacyjna powyżej 300°C pod ciśnieniem atmosferycznym odparafinowana bez asfaltu, żywicy, zasad pirydynowych i fenoli.

Zestawienie to wykazuje również, że nie można opierać klasyfikacji jakościowej na wydajności oleju z substancji organicznej, gdyż ewentualnie domieszany węgiel nie jest źródłem oleju. Duża wydajność oleju z substancji organicznej nie świadczy też o jego jakości.

Z tych samych powodów zawiodły też próby klasyfikacji opartej na wydajności części lotnych w przeliczeniu na substancję organiczną.

Klasyfikacja w oparciu o badania mikroskopowe również w wielu wypadkach nie prowadzi do celu. Przyjęte było, że dobre łupki bitumiczne pochodzą z alg czy glonów i że tylko takie dają dobry olej łupkowy. Otóż z alg powstają najróżnorodniejsze oleje łupkowe, np. bezparafinowe jak estoński i szwedzki, lub parafinowe jak szkocki, amerykański i mandżurski. Jak stwierdzono oleje z łupków powstałych z alg zawierają nieraz mało węglowodorów obojętnych (Kalifornia, Estonia), a z łupków prawie bezalgowych — wysoko wartościowe węglowodory, jak parafina i oleje smarowe wysoko wskaźnikowe. Nawet twierdzenie, że łupki powstałe z alg dają większą wydajność oleju, w przeliczeniu na substancję organiczną, nie zawsze jest słuszne, gdyż wydajność oleju zależy przede wszystkim od ilości bitumin w łupku bez uwzględnienia węgla w nim zawartego.

Wydawałby się słuszny podział łupków bitumicznych, a raczej ich ciekłych produktów, wzorowany na podziale ropy naftowej na oleje o bazie asfaltowej, naftowej i parafinowej lub mieszanej.

Tablica 1. Analizy utworów sapropelowych
(wg Komunikatu G. I. G. nr 88 str. 2)

Analizy tygielkowe

		Węgiel sapropelowy	Łupek sapropelowy	Węgiel humusowo-sapropelowy	Łupek węglowy
Wilgoć	%	3,0	8,90	21,7	3,64
Części lotne	%	56,4	34,63	36,1	23,84
Wolny węgiel	%	31,3	26,92	39,7	31,7
Popiół	%	9,3	29,55	2,5	40,82

Wydajność prasmoli oznaczona według Fischera

	Na substancję suchą %	Na substancję organiczną %
Węgiel sapropelowy	34,4	36,5
Łupek sapropelowy	17,3	25,6
Łupek sapropelowy	10,2	17,55
Węgiel humusowo-sapropelowy	16,9	17,45
Łupek węglowy	8,4	14,60

Ostatecznym jednak miernikiem jakości oleju łupkowego jest jego jaknajdokładniejsza analiza a nawet próbna przeróbka. Podawane często wyniki analiz ograniczają się do określenia granic wrzenia, zawartości parafiny i składników kwaśnych, ciężaru właściwego, punktu krzepnięcia i zapłonu, liczby Conradsona itp. Jest to zupełnie niewystarczające. Granice wrzenia oleju zależą przede wszystkim od metody odgazowania łupków i mogą służyć tylko do porównywania wyników osiągniętych w różnych typach pieców przy przeróbce tego samego łupku. Podawana zawartość parafiny zależy w dużej mierze od metody, jej oznaczania⁶⁾. Podawane składniki kwaśne są nie tylko homologami fenolu i kwasami organicznymi⁷⁾, lecz także żywicami (asfaltem) z grupami OH i COOH, czasem z S lub SH albo alkoholami cyklicznymi⁸⁾. Zawierają one zaleźnie od metody oznaczania również oleje obojętne, które są w nich rozpuszczone⁶⁾.

Związki azotu napotyka się w dużych ilościach nie tylko w postaci zasad ale także innych związków trudno usuwalnych (np. pirole) utrudniających w dużym stopniu przeróbkę i obniżających znacznie wartość oleju.

Biorąc powyższe pod uwagę opracowaliśmy metodę analityczną pozwalającą na ocenę jakościową olejów łupkowych⁶⁾.

Metoda ta jest wystarczająca dla oceny naszych łupków zbliżonych do siebie pochodzeniem, a w odniesieniu do innych wymagać może jeszcze pewnych modyfikacji. Można ją również uzupełnić szeregiem dodatkowych badań, np. struktury węglowodorów jak i analizą elementarną produktów końcowych.

Jak wykazały badania trudne jest ustalenie ostrej granicy między łupkami sapropelowymi i węglowymi. Podchodząc do zagadnienia ich klasyfikacji z punktu widzenia surowca do otrzymywania produktów naftowych, określiłem jako utwory sapropelowe te, które dają węglowodory zbliżone jakościowo do węglowodorów ropy naftowej względnie je przewyższają. Jako łupki węglowe uznałem te, które dają węglowodory jakościowo zbliżone do węglowodorów prasmoli z węgla kamiennego. Jako miarę jakości węglowodorów przyjąłem wskaźniki lepkościowe olejów smarowych z nich otrzymanych. Jak wiadomo wskaźnik lepkościowy jest międzynarodową miarą konwencjonalną określającą w umownej skali zależność lepkości olejów od temperatury. Na pogorszenie wskaźnika olejów smarowych wpływa przede wszystkim obecność węglowodorów aromatycznych bez łańcuchów bocznych, w mniejszym stopniu budowa hydroaromatyczna.

Wychodząc z tego założenia jako utwory sapropelowe określiłem łupki lub węgle dające oleje smarowe o wskaźnikach dodatnich, a jako łupki węglowe i węgle matowe utwory dające oleje o wskaźnikach ujemnych. Jak wykazał dotychczasowy materiał statystyczny, łupki dające wydajność olejów powyżej 15% w przeliczeniu na substancję organiczną można uznać jako sapropelowe, a o wydajności niższej — jako węglowe.

Dla porównania podaję, że olej silnikowy otrzymany z węgla kamiennego wykazuje wskaźnik lepkościowy — 61.

O ile mi wiadomo badania mikroskopowe potwierdziły powyższy podział na tej podstawie, że utwory o wydajności powyżej 15% wykazują strukturę łupków kennelskich, względnie przejściowych aż do bogheadów. Dalsze badania wykazały, czy podział ten, przeprowadzony pod chemicznym kątem

Tablica 2. Porównanie składu elementarnego ropy naftowej olejów łupkowych oraz prasmoli

	Zawartość procentowa		Stosunek C:H
	C	H	
Ropa naftowa pensylwańska	84,9	13,7	6,19
Ropa naftowa kalifornijska	84,0	12,7	6,61
Asfalt Trynidad	82,6	10,5	7,86
Olej łupkowy Colorado USA	84,7	11,4	7,40
" " Auton Francja	79,7	11,8	6,75
" " Mandżuria	83,5	12,5	6,65
" " Estonia	83,2	10,5	7,93
" " Kimberidge Anglia	80,9	8,6	9,40
" " Messel	82,0	9,25	8,87
" " Afryka Południowa	85,0	10,75	7,91
Olej z łupków kennelo-boghead	83,4	10,5	7,91
" " " "	84,2	11,0	7,67
" " " "	84,4	11,15	7,57
" " " "	83,46	10,87	7,67
Olej z łupków kennelskich	83,68	10,45	8,00
" " " "	83,8	10,04	8,34
" " " "	84,79	9,40	9,02
Prasmoła z węgla sapropelowo-humusowego	83,1	9,7	8,58
Prasmoła z węgla matowego	86,01	8,89	9,67
" " " "	85,55	8,71	9,84
Olej poprażeniowy z węgla kamiennego bez smoły gęstej otrzymany w piecu Lurgi	85,3	8,81	9,45

Uwaga: analizy elementarne olejów łupkowych zagranicznych dotyczą oleju otrzymanego w retorcie Fischera lub w piecach przemysłowych. Analizy naszych olejów łupkowych i prasmoli węglowych dotyczą produktów otrzymanych przez odgazowanie w strumieniu pary wodnej w piecu laboratoryjnym naszej konstrukcji.

widzenia, będzie się zgadzał we wszystkich przypadkach z klasyfikacją petrograficzną.

Jako drugą miarę jakości oleju łupkowego przyjąłem liczbę cetanową olejów wrzących w granicach od 200°C pod ciśnieniem atmosferycznym do 250°C pod ciśnieniem 35 mm Hg. Jak wykazały dotychczasowe badania liczba cetanowa olejów z utworów sapropelowych waha się od 37,5 do 49,1, a tylko jeden z utworów leżących tuż na granicy między łupkami sapropelowymi a węglowymi wykazał liczbę cetanową = 32,5. Olej o tych samych granicach wrzenia otrzymany z prąsmoły z węgla kamiennego w piecu Lurgi miał liczbę cetanową 26,0.

Poza pracami cytowanymi^{6,9)} żadna polska praca nie zajmowała się jakością produktów ciekłych otrzymywanych u nas z łupków bitumicznych. Najnowsze badania amerykańskie nad przeróbką łupków bitumicznych, prowadzone na bardzo wielką skalę, dotyczą łupków, których ciekłe produkty tak znacznie odbiegają jakościowo od naszych, że korzystanie z tych prac ogranicza się tylko do zagadnień ogólnych. Również bogate doświadczenia estońskie trudne są do wykorzystania przez nas, gdyż chociaż łupek estoński zaliczany jest do tzw. „łupków oleistych” powstałych z alg, to olej łupkowy z niego otrzymany jest bezparafinowy, zawiera około 30% fenoli i duże ilości asfaltu przy niskiej jakości olejów obojętnych. Zawartością fenoli i brakiem parafiny przypomina on prawie prąsmolę z węgla kamiennego. Natomiast oleje z łupków sapropelowych wykazują nieraz obecność bardzo wartościowych olejów smarowych o wskaźnikach lepkościowych dochodzących od +40 do +90 i z tym faktem muszą się liczyć prace badawcze.

Tablica 3. Porównanie amerykańskiego oleju łupkowego z olejami pochodzenia zagranicznego *)

Pochodzenie łupku	Rodzaj pieca	Stosunek C : H
USA	N—T—U	7,35
Australia	Pumpherstone	7,14
Południowa Afryka	Salerno	7,51
Szwecja	Rocke-sholm	8,97
"	Ljungström	6,97
Szkocja	Pumpherstone	
Hiszpania	Pumpherstone	7,21
Francja	Petit	8,60
"	Marceaux	7,81
"	Lantz	7,60
"	Pumpherstone	7,60

*) H. M. Thorne, W. I. R. Musphy, J. S. Ball, K. E. Stanfield, J. W. Horne, Ind. Eng. Chem., 43, 20 (1950)

Z tych danych wynika, że chociaż chodzi tu o jedną rodzinę utworów bitumicznych, jednak jej przedstawiciele dają zupełnie różne produkty półkoksowania zarówno pod względem ilościowym jak jakościowym.

Okazało się, że węgle matowe, wbrew przyjętemu może bezpodstawnemu przekonaniu, dają prąsmolę różniącą się znacznie od prąsmoły z węgla kamiennego. Jako przykład przytoczę, że prąsmola otrzymana z jednego z węgli matowych z wydajnością około 10,5% zawiera we frakcji do 260° wszelkie składniki dające się wyekstrahować 10-procentowym ługiem sodowym tylko w 0,36%, w odróżnieniu od prąsmoły wykazującej np. 14% tych składników. Jeżeli przyjmiemy, że w tych 0,36% zawarte są nie tylko homologi fenolu lecz także kwasy organiczne i inne związki, można przyjąć, że zawartość homologów fenolu o tych granicach wrzenia jest praktycznie równa zeru. Prąsmola z tego węgla matowego po odasfaltowaniu jej propanem może dać około 46% oleju praktycznie obojętnego o budowie aromatycznej, nie wymagającego już prawdopodobnie rafinacji chemicznej. W tak odasfaltowanym oleju zawartość parafiny wyniesie około 3%. Rzuca to nowe światło na węgle matowe jako surowiec do chemicznej przeróbki. Stawia to węgiel matowy prawie na równym poziomie np. z łupkiem estońskim, który, po kosztownym wymyciu ługiem sodowym 30% kwaśnych składników z oleju łupkowego, wykazuje wprawdzie większą wydajność oleju obojętnego, ale zostaje to przy przeróbce węgla matowego z nadwyżką wyrównane otrzymanym półkoksem węglowym o zawartości około 15% popiołu.

Jeszcze jeden z utworów nadaje się do chemicznej przeróbki, a mianowicie chodzi tu o węgiel określany przez nas w badaniach chemicznych jako humusowo-sapropelowy, a który geologowie określili jako węgiel brunatny z carbonu. Węgiel ten o małej zawartości popiołu wahającej się w granicach od 3,2 do 6,6% daje, poza normalnym półkoksem węglowym, prąsmolę z wydajnością od 13,1 do 16,9%. Olej dieslowy otrzymany z niej, tylko odżywczo i odasfaltowany oraz bez fenoli i zasad, ma liczbę cetanową około 33,5, która po powtórnej destylacji wzrasta do 38,7. Zawartość parafiny w prąsmole wynosi około 3,4 — 5,6% zawartości asfaltu, żywic zaś około 45—48%. Ze względu na otrzymywany równocześnie półkoks węglowy węgiel ten jest bardzo cennym surowcem dla chemicznej przeróbki i przeróbka jego może być bardzo rentowna. Zawartość kwaśnych składników wrzących poniżej 260° wynosi około 5%. Dane te dotyczą prąsmoły otrzymanej w piecu laboratoryjnym w strumieniu pary wodnej. Przy odgazowaniu w retorcie zawartość asfaltu jest znacznie niższa, jednak wobec małej wytrzymałości mechanicznej półkoksu z tego węgla do odgazowania jego musiano stosować piece przeponowe o nieruchomym ładunku.

Podjęmując przeróbkę chemiczną utworów sapropelowych i innych zbliżonych do nich surowców trzeba brać pod uwagę, że należą one do spiekających lub niespiekających się.

Wbrew przyjętemu ogólnie pogładowi nie zawsze zależy to od wydajności oleju łupkowego. Np. jeden z węgli sapropelowych o wydajności około 37,5% oleju nie wykazuje żadnych własności spiekających. Natomiast inne o wydajnościach 31,88%, a szczególnie o wydajności 16,05% dają zupełnie stopiony koks, przy czym ten ostatni wykazuje zależnie od próbki L. K. 32 do 38. Różne własności spiekania się utworów sapropelowych, przy równoczesnym otrzymywaniu niejednokrotnie zupełnie podobnych produktów ciekłych, wskazują na konieczność stosowania przy ich półkoksoowaniu, względnie półkoksoowaniu mieszanek sporządzonych z różnych łupków, takiego systemu pieca, w którym by można je przerabiać. Typem takiego pieca o dużej zdolności przerobczej, w którym dadzą się przerabiać nie tylko łupki spiekające się jak i niespiekające, ale także łupki bez odsiewania drobnego ziarna otrzymanego w czasie eksploatacji i łamania łupku, są piece tunelowe, np. szwedzki Gröndahla lub niemiecki Kulczwiński-Lurgi. Przy stosowaniu tych pieców odpadają komplikacje z różnego rodzaju piecami dla różnych łupków oraz zagadnienie osobnego prażenia miału, jak również koszt budowy sortowni i sortowania. Ze względu na niską budowę pieca zmniejszają się znacznie koszty zbiorników i transporterów łupków. Chciałbym zaznaczyć, że miał otrzymywany przy łamaniu łupku różni się znacznie od miału otrzymywanego z węgla kamiennego lub brunatnego. Ma on postać coraz mniejszych blaszek a nie ziarenek jak przy węglach. Przy ciężarze właściwym większym co najmniej o 50% i wspomnianym kształcie jest on trudniej porywany przez strumień cyrkulujących gazów grzejących.

Chciałbym jeszcze podkreślić, że otrzymywany przy przeróbce węgla sapropelowych i matowych półkoks nadaje się do tych samych celów co półkoks z węgla kamiennego czy z brykietów z węgla brunatnego.

Półkoks łupkowy z łupków sapropelowych kennelskich może być również wykorzystany jako materiał opałowy, gdyż jego wartość opałowa waha się od 2000 do 4000 kcal na 1 kg. Najgorsze jego rodzaje mogą być zgazowane w generatorach dostarczając energii cieplnej tak dla ogrzewania pieców, jak również dla przeróbki oleju łupkowego.

Żużel otrzymany po spaleniu półkoksu ma różne zastosowania, np. może być przerobiony z dodatkiem wapna na cement. Istnieje u nas małe miasteczko, gdzie wszędzie prawie domy zbudowane są z cegieł otrzymanych ze zlasowanego miału łupkowego.

Warunkiem nowoczesnej rentownej przeróbki łupków sapropelowych jest nie tylko pełne wykorzystanie benzynu zawartej w gazie produkcyjnym, lecz także węglowodorów C₂—C₄, tj. tzw. gazolu. Wykorzystanie gazolu w danych szwedzkich obniża koszt produkcji oleju o 10%. W odróżnieniu od gazolu z gazu ziemnego, gazol z procesów półkoksowania zawiera dużo węglowodorów nienasyconych, które są bardzo cennym surowcem do dalszej chemicznej przeróbki. Może on być użyty do odasfaltowania oleju łupkowego w rafinerii. Również inne uboczne produkty z gazu są cennymi surowcami dla przemysłu chemicznego.

Odnosnie przeróbki oleju łupkowego ograniczę się w niniejszym artykule tylko do stwierdzenia, że zależnie od własności jego wymagać on może przy racjonalnej przeróbce innych metod niż dotychczas stosowane zagranicą lub przy

Tablica 4. Zestawienie wyników analiz oleju łupkowego Analizy techniczne oleju z utworów sapropelowych, podane w pierwszych 4 kolumnach (wg komunikatu G. I. G. nr 88 str. 14) dotyczą olejów otrzymanych w piecu laboratoryjnym w strumieniu pary wodnej przegrzanej do 550°C. Ostatnie 2 kolumny zawierają dane porównawcze dotyczące utworów węglowych

	Węgiel sapropelowy	Łupek sapropelowy	Łupek sapropelowy	Węgiel sapropelowo-humusowy	Węgiel mamentowy kamienny	Węgiel kamienny*) około
Uzyskana wydajność produktów ciekłych	30,06	15,78	9,47	14,73	9,26	8,0
Cieężar właściwy oleju surowego d25/4	0,956	0,958	1,009	1,009	1,029	1,029
Punkt krzepnięcia °C	+ 28,5	+ 25,0	+ 23,0	+ 24,5	+ 14,0	+ 18,0
Skład oleju surowego %.						
Benzyny do 200°C	8,4	9,1	6,6	5,8	6,6	3,4
Nafty 200 — 300°C	13,1	12,6	13,5	12,2	10,5	16,6
Oleju powyżej 300°C	30,8	28,8	21,5	18,9	25,0	14,2
Parafiny	15,3	10,7	8,6	5,6	1,44	1,84
Fenoli do 260°C	2,2	2,6	2,9	4,6	0,36	13,73
Fenoli powyżej 260°C	4,4	3,7	2,3	5,3	2,02	3,22
Żywic	12,0	20,2	13,3	11,1	8,84	4,94
Asfaltu (eter naftowy)	13,0	12,2	30,6	36,5	45,0	41,5
Olej dieslowy od 200°C ciś. atm. do 250°C 35 mmHg:						
Wydajność %	25,25	24,29	26,2	34,69	21,25	24,65
Liczba cetanowa	44,5	40,1	32,5	33,5	29,0	26,0
Olej silnikowy rafinowany kwasem siarkowym:						
Wydajność %	13,6	13,81	8,85	—	11,32	6,1
Cieężar właściwy d25/4	0,933	0,953	0,966	—	1,00	0,995
Lepkość w 50° cSt	62,48	71,70	85,52	—	148,84	161,97
Lepkość w 100/ cSt	10,50	10,51	11,26	—	13,28	14,15
Wskaźnik lepkościowy	+ 77,5	+ 47,8	+ 25,6	—	— 47,0	— 60,8
Punkt krzepnięcia C	— 5,0	— 1,5	— 9,5	—	— 4,0	— 5,0
W przeliczeniu na 1 t suchego surowca otrzymano w kg:						
Benzyny	38,5	24,6	11,8	18,5	6,11	—
Nafty	37,5	18,4	12,0	16,7	9,72	—
Oleju powyżej 300°C	88,1	42,2	19,0	25,8	23,15	—
Parafiny	43,8	15,7	7,6	7,7	1,34	—
Fenoli do 260°C	6,3	3,8	2,6	6,3	0,34	—
Fenoli powyżej 260°C	12,6	5,4	2,0	7,2	1,87	—
Żywic	34,3	29,6	11,8	15,1	8,18	—
Asfaltu (eter naftowy)	37,2	17,9	27,1	49,9	41,67	—

Uwagi:

1. Wszystkie analizy wykonano wg naszej metody. Żywice kwaśne są więc usunięte przed oznaczeniem fenoli ługiem, tak jak przy wytrąceniu asfaltu propano-butanem.
2. Przy utworach sapropelowych podano wydajności łączne z benzyną gazową, przy węglu matowym i kamiennym wydajności benzyny gazowej nie oznaczono.
3. Oleju silnikowego z węgla kamiennego nie rafinowano kwasem siarkowym wobec zbyt małej jego ilości.
4. Olej dieslowy przy oznaczaniu liczby cetanowej był tylko pozbawiony kwasów, zasad i żywic, ale nie rafinowany stężonym kwasem siarkowym.
5. W tablicy podano własności węglowodorów wrzących powyżej 250°C pod ciśnieniem 35 mm Hg, nierafinowanych selektywnie, jako „olej silnikowy”, tylko celem zobrazowania ich struktury.
6. Oleje łupkowe mają różne zawartości parafiny a nawet zdarzają się bezparafinowe.

*) Analiza dotyczy oleju poprazeniowego z pieca Lurgi bez tzw. „smoły gorącej”.

przeróbce rop naftowych. Fenole i zasady pirydynowe mogą być surowcami dla przemysłu chemicznego, jednak muszą być poddawane nieco innej przeróbce niż przy smołach koksowniczych.

W tablicy 1 podaję analizy utworów sapropelowych, w tablicy zaś 2 — porównanie składu elementarnego ropy naftowej, olejów z łupków oleistych i kenneelskich oraz prasmół. W tablicy 3 cytuję porównanie stosunku C:H w różnych olejach łupkowych, otrzymywanych w różnych piecach, w tablicy 4 podaję zestawienie wyników analiz oleju łupkowego.

L i t e r a t u r a

1. Fischer F., *Umwandlung der Kohle in Öle*, Berlin 1924
2. Gothan W., *Kohle*, Beyschlag- Krusch-Vogt
3. Georg R. D., *Shale Oil*, New-York 1925
4. Cady W. E., Seelig H. S., *Stand Oil. Co Indiana*, Conf. Chem. Soc. 1952
5. *Oil Shale and Cannel Coal*, Institute of Petroleum, London 1951
6. Tertil S., Zieleniewski R., Grudzień J., *Komunikat GIG Nr 111*
7. Morgan J., *J. Soc. chem. Ind.*, 51, 67T (1932)
8. Stadnikow G., *Brennstoffchemie*, 15, 285 (1934)

Hydroliza siarczanu glinowego w roztworach w wysokich temperaturach

S. Bretsznajder, J. Boczar, J. Piskorski i J. Porowski

542.938:546.623.226

Badano wpływ różnych czynników na przebieg i wydajność procesu hydrolizy roztworów siarczanu glinowego w autoklawie w temperaturach wyższych od temperatury wrzenia roztworu pod normalnym ciśnieniem. Stwierdzono, że na skutek dodania małej ilości zasady wydajność wytrącającego się osadu zasadowego siarczanu glinowego zwiększa się w znacznie większym stopniu niżby to wynikało ze stechiometrycznego równania reakcji hydrolizy. Wydajność reakcji wzrasta również, gdy reakcję prowadzić pod wyższym ciśnieniem oraz gdy czas jej trwania jest dłuższy. Przedłużenie czasu reakcji (pod ciśn. 50 atn) ponad 30 min oraz podwyższanie ciśnienia ponad 70 atn już prawie nie zwiększa wydajności procesu. Zgodnie z przewidywaniem wyższą wydajność hydrolizy uzyskuje się poddając hydrolizie roztwory bardziej rozcieńczone. Produktem hydrolizy, niezależnie od warunków prowadzenia procesu, był zawsze drobnokrystaliczny zasadowy siarczan glinowy o przybliżonym składzie $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Исследовано влияние разных факторов на ход и производительность процесса гидролиза сульфата алюминия в автоклаве при более повышенных температурах чем температура кипения раствора при нормальном давлении. Установлено, что прибавление небольшого количества щелочи повышает количество осаждающегося основного сульфата алюминия в большей степени, чем это следует из стехиометрического уравнения реакции гидролиза. Выход реакции увеличивается также при повышенном давлении или большей продолжительности реакции. Увеличение продолжительности реакции (при давлении 50 атн) свыше 30 минут и повышение давления свыше 70 атн уже почти совсем не увеличивает выхода процесса. Согласно с предвиденным больший выход гидролиза получается в случае гидролиза более разбавленных растворов. Независимо от условий ведения процесса продуктом гидролиза был всегда мелкокристаллический основной сульфат алюминия приблизительно состава: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

The influence of various factors on the trend and the yield of the process of hydrolysis aluminium sulphate solutions in autoclave, at temperatures exceeding the boiling point of solution at normal pressure, has been investigated. It has been found that, when, adding small amount of alkali, the increase of yield of precipitate of basic aluminium sulphate is much higher than the resulting from stoichiometric equation of reaction of hydrolysis. The yield of reaction increases equally when higher pressure and longer time of reaction are applied. However, the influence on the yield of process of prolongating time of reaction over 30 min (at pressure 50 atm) and of increasing pressure above 70 atm is almost none. As has been foreseen, high yield of hydrolysis is obtained by applying more diluted solutions. Independent of the conditions in which the process has been carried out, the product of hydrolysis was a fine crystalline basic aluminium sulphate of approximate composition: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Podjęte przez nas badanie przebiegu reakcji hydrolizy siarczanu glinowego w roztworach wodnych miało na celu wyjaśnienie możliwości zastosowania tego procesu do otrzymywania czystych związków glinowych. W pracach wcześniejszych, ogłoszonych przez jednego z nas^{1), 2)} znajduje się dość dużo spostrzeżeń nad przebiegiem hydrolizy siarczanu glinowego w roztworach w temperaturach niższych od temperatury wrzenia pod normalnym ciśnieniem.

W niniejszej pracy jest zawarty opis wstępnych doświadczeń nad wpływem zmian różnych parametrów na przebieg hydrolizy w roztworach pod zwiększonymi ciśnieniami w temperaturach znacznie wyższych od temperatury wrzenia roztworu pod ciśnieniem normalnym.

Omawiany proces nie był jeszcze systematycznie badany i opisany w literaturze poza krótkimi wzmiankami w dawniejszych pracach^{3), 4), 5)}, z których wynikało, że w rozważanych warunkach hydrolizy wytrącają się zasadowe siarczany glinowe o zmiennym składzie.

Sposób wykonania doświadczeń

Do doświadczeń stosowaliśmy roztwory technicznego siarczanu glinowego o nast. składzie (g/l):

Nr	Al_2O_3	FeO^*	SO_3
BO	104,0	2,70	243,0
BN	70,28	7,58	170,0
BN1	80,40	2,47	189,5

Badany roztwór umieszczaliśmy w stojącym autoklawie o pojemności 1 l zrobionym ze stali kwasoodpornej i wyłożonym szczelnie blachą ołowianą. Mieszanie roztworu odbywało się za pomocą mieszadła typu kotwicowego, napędzane go silnikiem elektrycznym. Ciśnienie odczytywaliśmy na dokładnym manometrze, temperaturę — za pomocą termopary żelazo-konstantanowej, umieszczonej bezpośrednio pod dnem autoklawu.

* Jak wykazały nasze doświadczenia, obecność siarczanu żelazowego w roztworze nie wpływa na przebieg procesu hydrolizy siarczanu glinowego.

Autoklaw był ogrzewany elektrycznie i wyposażony w urządzenie do automatycznej regulacji ogrzewania, pozwalające utrzymać ciśnienie w granicach 0,5 atn przy ciśnieniu 50 at.

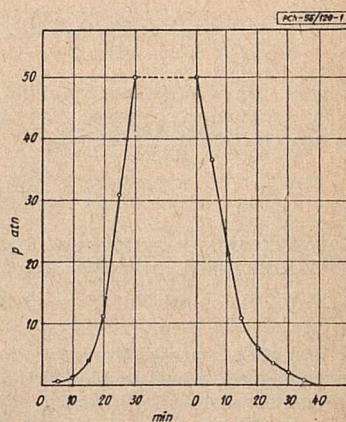
Do autoklawu wprowadzaliśmy próbkę roztworu soli glinowej oraz inne dodawane do próbek składniki, po czym autoklaw natychmiast zamykaliśmy, uruchamialiśmy mieszadło i rozpoczynaliśmy ogrzewanie. Po osiągnięciu zamierzonego ciśnienia utrzymywaliśmy je w ciągu określonego czasu, po czym autoklaw szybko oziębialiśmy przez chłodzenie pokrywy autoklawu wodą i wtłaczanie powietrza między uzwojenie grzejne otaczające ściany boczne autoklawu.

Po oziębieniu do temperatury ok. 80°C zatrzymywaliśmy mieszadło i otwieraliśmy autoklaw.

Przebieg zmian ciśnienia w autoklawie w zależności od czasu podczas jednego doświadczenia jest przedstawiony na rys. 1.

Jako czas trwania doświadczenia przyjmowaliśmy tylko czas, w którym utrzymywaliśmy maksymalne ciśnienie, nie wliczając czasu dogrzewania i chłodzenia. Dlatego nawet wówczas, gdy doświadczenie polegało tylko na dogrzaniu autoklawu dożądanego ciśnienia i natychmiastowym chłodzeniu (więc czas reakcji równy „zero”), obserwowaliśmy dość znacznie posuniętą hydrolizę.

Po zlanu cieczy pohydrolicznej z nad osadu, ten ostatni przemywaliśmy gorącą wodą przez dekantację, sączyliśmy, suszyliśmy w ciągu 2 godzin w temperaturze 180°C i wazyliśmy z dokładnością do 0,01 g. Zawartość tlenku glinowego w osadzie oznaczaliśmy przez prażenie odważonej próbki osadu w tyglu pla-



Rys. 1

tynowym umieszczonym w piecu elektrycznym do stałego ciężaru w temperaturze 1350°C. Poza tym wykonaliśmy szereg całkowitych analiz produktów hydroliz.

Badanie systematyczne wpływu różnych czynników na wydajność procesu było poprzedzone próbami, które miały na celu wyjaśnienie w sposób jakościowy wpływu czynników na wydajność reakcji. Tę ostatnią określaliśmy, jako procent Al_2O_3 wytrąconego w stosunku do całej ilości Al_2O_3 wprowadzonej do doświadczenia.

Próby wstępne

W pierwszych doświadczeniach ogrzewaliśmy roztwór BO nie dodając innych reagentów. Po dojściu ciśnienia do 50 at autoklaw natychmiast chłodziliśmy, więc mieliśmy „zerowy” czas trwania hydrolizy. W dwóch doświadczeniach uzyskaliśmy wydajności 21,2% oraz 17,4%, zatem stosunkowo nieznaczna ilość wprowadzonego do reakcji Al_2O_3 znalazła się w osadzie.

W trzecim doświadczeniu, pragnąc mieć całą ilość żelaza w roztworze w postaci Fe^{2+} , dodaliśmy do 500 ml roztworu BO 2,0 g dwutlenku siarki.

Po osiągnięciu ciśnienia 50 at utrzymywaliśmy to ciśnienie w ciągu 105 minut. W rezultacie 24,6% ilości Al_2O_3 wprowadzonej wytrąciło się w postaci nierozpuszczalnego zasadowego siarczanu glinowego. Jak się okazało dodatek SO_2 nie prowadzi do całkowitej redukcji zawartej w roztworze soli żelazowej do żelazowej i dlatego w jednym z doświadczeń jako środka redukującego użyliśmy dodatku 8,0 g hydrosiarczanu sodowego. Po ogrzaniu autoklawu do temperatury odpowiadającej ciśnieniu 50 atn ciśnienie to utrzymywaliśmy w ciągu 120 minut. W tych warunkach wytrąciło się 42,8% ilości wprowadzonej Al_2O_3 , zatem wydajność hydrolizy była niemal dwukrotnie wyższa od uzyskanej poprzednio. Ten wzrost wydajności przypisaliśmy działaniu alkalizującemu dodanego odczynnika i dla sprawdzenia naszego przypuszczenia wykonaliśmy następne dwa doświadczenia w takich samych warunkach (czas reakcji 120 minut, ciśnienie 50 at), przy czym w pierwszym przypadku nie stosowaliśmy żadnych dodatków reagentów, w drugim zaś przypadku dodaliśmy do roztworu 3,20 g wodorotlenku sodowego w postaci roztworu 10% NaOH.

Otrzymano:

a) bez dodatku NaOH 27,5 g osadu zasadowego siarczanu glinu,

b) z dodatkiem 3,20 g NaOH — 53,7 g osadu.

Do obu hydroliz wzięto po 500 ml roztworu BO, wprowadzono zatem po 52 g Al_2O_3 .

Otrzymany osad zawierał 40,5% Al_2O_3 .

Wydajność hydroliz wyniosła:

$$\text{a) bez dodatku ługu sodowego } \frac{100 \cdot 27,5 \cdot 40,5}{52} = 21,5\%$$

$$\text{b) z dodatkiem 3,2 g NaOH } \frac{100 \cdot 53,7 \cdot 40,5}{52} = 41,8\%$$

Wskutek dodania ługu sodowego z hydrolizowanego roztworu wytrąciło się w doświadczeniu (b) o

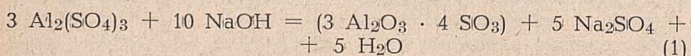
$$\frac{(53,7 - 27,5) \cdot 40,5}{100} = 10,6 \text{ g } \text{Al}_2\text{O}_3$$

więcej, niż w doświadczeniu (a).

W otrzymanych przez nas osadach zasadowego siarczanu glinowego stosunek molowy

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SO}_3} = \frac{3}{4}$$

Zatem reakcja wytrącania zasadowego siarczanu glinowego wodorotlenkiem sodowym przebiega według równania:



Wskutek wprowadzenia w doświadczeniu (b) 3,2 g = 0,08 mola NaOH powinno się wytrącić 0,24 mola = 2,45 g Al_2O_3 . W rzeczywistości wytrąciło się 10,6 g Al_2O_3 , więc 4,3 raza więcej niż wynikało z równania stechiometrycznego reakcji.

Ponieważ nasze doświadczenia miały na celu znalezienie optymalnych warunków hydrolizy, pozwalających uzyskać możliwie wysoką wydajność wytrącanego produktu, w dalszych doświadczeniach stosowaliśmy niewielkie ilości odczynników alkalizujących, wytrącających znacznie więcej

osadu niż by to wynikało z równań stechiometrycznych reakcji.

Dalsze próby wstępne wykazały, że wodorotlenek sodowy można zastąpić równoważnymi ilościami wodorotlenków potasowego lub amonowego.

By nie wprowadzać do roztworu hydrolizowanego jonów potasowców, próbowaliśmy alkalizować roztwór siarczanu glinowego wodorotlenkiem glinowym, który jak wiadomo, w dość dużych ilościach rozpuszcza się w roztworach stężonych siarczanu glinowego tworząc zasadowy siarczan glinowy¹⁾.

Pierwsze dwa doświadczenia wykonaliśmy w następujący sposób:

a) Z 250 ml roztworu BN pobraliśmy 36,6 ml, strąciliśmy z tej części roztworu amoniakiem wodorotlenek glinowy, przemyliliśmy i odsączyliśmy osad. Następnie osad ten w postaci dużych kawałków dodaliśmy do pozostałej ilości (213,4 ml) roztworu BN w autoklawie i ogrzewaliśmy nie mieszając zawartości autoklawu, przy czym w ciągu 10 minut utrzymywaliśmy ciśnienie 50 at. Otrzymaliśmy 29,5 g osadu zasadowego siarczanu glinowego, co odpowiadało wydajności reakcji hydrolizy 67,9%.

b) Drugie doświadczenie wykonaliśmy podobnie jak pierwsze, z tą jednak różnicą, że odsączony osad wodorotlenku glinowego dodaliśmy do pozostałej ilości roztworu BN nie w postaci dużych kawałków, lecz w postaci b. drobnej zawiesiny w małej ilości wody.

W wyniku hydrolizy otrzymaliśmy 26,4 g osadu zasadowego siarczanu glinowego, co odpowiadało wydajności 58,2%.

Z doświadczeń tych wynikało, że wydajność reakcji zależy nie tylko od ilości odczynnika alkalizującego, ale również w dużym stopniu od sposobu dodania tego odczynnika.

Następnie wykonaliśmy 3 doświadczenia w ten sposób, że z odmierzanej do hydrolizy ilości 500 ml roztworu siarczanu glinowego BO pobieraliśmy 15 ml. Strąciliśmy roztworem amoniaku wodorotlenek glinowy, osad przemylaliśmy i dodawaliśmy do pozostałej ilości 485 ml roztworu. Następnie roztwór poddawaliśmy hydrolizie w ciągu 5 minut pod ciśnieniem 50 at, przy czym:

a) wodorotlenek glinowy dodaliśmy po 24 godzinach od chwili strącenia uzyskując wydajność 21,2%,

b) dodaliśmy wodorotlenek glinowy po 2 godzinach od chwili strącenia uzyskując wydajność hydrolizy 23,2%,

c) dodaliśmy wodorotlenek glinowy natychmiast po strąceniu, uzyskując wydajność hydrolizy równą 26,2%.

Z doświadczeń tych wynikało, że wydajność reakcji zależy od czasu, jaki upływa od chwili strącenia wodorotlenku glinowego do chwili ogrzania zalkalizowanego hydrolizowanego roztworu.

Ponieważ mogło się wydawać, że im później następuje alkalizacja roztworu tym wyższa jest wydajność hydrolizy, wykonaliśmy 2 doświadczenia, w których alkalizacja miała nastąpić dopiero podczas ogrzewania już zamkniętego autoklawu.

Hydrolizie poddawano próbki po 500 ml roztworu BN, czas trwania hydrolizy wynosił 10 minut, ciśnienie 50 at.

a) W jednym doświadczeniu przed zamknięciem autoklawu wrzucano do roztworu 0,80 g NaOH stałego zawiniętego w papier pergaminowy. By opóźnić rozpuszczenie się NaOH uruchomiono mieszadło dopiero po osiągnięciu ciśnienia 20 at. W omawianym doświadczeniu uzyskano wydajność 43,6%.

b) W drugim doświadczeniu przytwierdzono do mieszadła zatopioną ampulkę, zawierającą 0,8 g NaOH w postaci 10% roztworu. Ampułka została stłuczona przez uruchomienie mieszadła już po ogrzaniu autoklawu. Wydajność procesu w tym doświadczeniu była równa 34,5%.

Dla porównania wykonaliśmy jeszcze próby (c) i (d):

c) W trzecim doświadczeniu, wykonanym w takich warunkach jak (a) i (b) lecz bez wprowadzenia NaOH, uzyskaliśmy wydajność równą 30,5%.

d) W czwartym doświadczeniu wykonanym jak (a) i (b) dodaliśmy wprost do roztworu siarczanu glinowego przed zamknięciem autoklawu 0,8 g NaOH w postaci 10% ługu sodowego.

Wydajność tego doświadczenia wyniosła 41,5%.

Z porównania wyników (a) — (d) nie uzyskaliśmy jasnej odpowiedzi, czy istotnie opóźnienie chwili alkalizacji zwiększa wydajność hydrolizy. Wydajność doświadczenia (a) była nieco wyższa niż (d), lecz chwila alkalizacji (rozpuszczenia się stałego NaOH) nie jest nam dokładnie znana.

Znana nam jest chwila alkalizacji w przypadku (b) — rozbicia ampulki. Uzyskana tu wydajność jest niższa niż w przy-

padku (d) alkalizacji przed doświadczeniem, co może być spowodowane tym, że reakcja hydrolizy prawie nie zachodziła w czasie ogrzewania autoklawu przed rozbiciem ampulki.

Z zestawienia wyników opisanych wyżej doświadczeń z doświadczeniami, w których alkalizowano roztwór siarczanu glinowego wodorotlenkiem glinowym, można wnosić, że prawdopodobną przyczyną małych wydajności hydroliz, w których dodawano wodorotlenek glinowy dopiero po pewnym czasie od chwili strącania, był proces starzenia się wodorotlenku.

Z porównania wydajności prób (a), (c) i (d) jest wyraźnie widoczne duże zwiększenie wydajności hydrolizy wskutek stosunkowo bardzo nieznacznej zaalkalizowania roztworu (po dodaniu 0,8 g NaOH wytrąciło się 7,6 krotnie więcej Al_2O_3 niż powinno się wytrącić wg równania (1)).

Zwiększenie wydajności hydrolizy wskutek dodawania niewielkiej ilości środka alkalinizującego można przypisać przesunięciu równowagi reakcji hydrolizy: w tym przypadku nie jest jednak jasna przyczyna zależności wydajności hydrolizy od sposobu dodawania i postaci wprowadzonego środka alkalinizującego.

Jak wiadomo w reakcjach hydrolizy i wytrącania się związków glinowych z roztworu może mieć duże znaczenie proces tworzenia się zarodków nowej fazy stałej. Tak jest na przykład w przypadku hydrolizy glinianu sodowego według metody Bayera, procesu przyspieszanego przez zaszczepienie roztworu pewną ilością już wytrąconego wodorotlenku glinowego.

Dla zbadania wpływu tego czynnika na przebieg hydrolizy siarczanu glinowego w autoklawie wykonaliśmy kilka hydroliz.

W pierwszym rozkładzie każdej pary hydroliz uzyskiwaliśmy pewną ilość zasadowego siarczanu glinowego, część tego produktu wprowadzaliśmy do następnego rozkładu i sprawdzaliśmy czy zaszczepienie roztworu hydrolizowanego zmienia wydajność procesu.

W omawianych tu doświadczeniach poddawaliśmy hydrolizie roztwór technicznego siarczanu glinowego K-3 o następującym składzie (g/l):

Al_2O_3	FeO	SO_3	ciężar wł.
65,06	5,98	149,31	1,192

Hydrolizy prowadziliśmy w autoklawie o pojemności 1 l w sposób opisany wyżej. Do każdego doświadczenia braliśmy 500 ml roztworu K-3, dodawaliśmy jako składnik alkalinizujący 6,7 ml wody amoniakalnej 25% NH_3 i wprowadzaliśmy 2,1 g SO_2 , by mieć w roztworze związki żelaza w postaci Fe^{2+} .

Hydrolizy prowadziliśmy pod ciśnieniem maksymalnym 50 atn utrzymując te ciśnienie w ciągu 60 lub 10 minut.

Na wstępie stwierdziliśmy, że dodatek dobrze przemytego i wysuszonego zasadowego siarczanu glinowego nie wywiera żadnego wpływu na wydajność procesu hydrolizy w autoklawie. Dlatego w naszych doświadczeniach osad z pierwszej hydrolizy danej pary doświadczeń odsączaliśmy od cieczy pohydrolizycznej, ważyliśmy wilgotny i 3/4 całej ilości wprowadzaliśmy jako szczepionkę do następnego doświadczenia. Pozostała 1/4 część osadu starannie przemywaliśmy, suszyliśmy i ważyliśmy, określając w ten sposób dokładnie ilość (trzykrotnie większą) osadu zużytego do zaszczepienia w drugiej hydrolizie danej pary doświadczeń. Ilość tę odejmowaliśmy od całej ilości osadu otrzymanego w doświadczeniu z zaszczepieniem i stąd znajdowaliśmy wydajność reakcji w przypadku zastosowania zaszczepienia.

Wykonaliśmy następujące doświadczenia:

1. Przez hydrolizę roztworu K-3 wykonaną w sposób wyżej opisany w ciągu 60 minut otrzymaliśmy 40,4 g wilgotnego osadu, co odpowiadało 32,4 g suchego zasadowego siarczanu glinu czyli 39,0% wydajności.

3/4 całej ilości świeżego osadu wilgotnego, nie przemytego wprowadzono do autoklawu i bezpośrednio po pierwszej hydrolizie wykonano drugą trwającą 10 minut.

Otrzymany osad przemyto, wysuszone w 140°C i zważono. Otrzymano 66,4 g suchego osadu, a po odjęciu ilości 24,3 g osadu z poprzedniego doświadczenia wprowadzonego jako szczepionka, znaleziono, że wydajność hydrolizy odpowiada 42,1 g zasadowego siarczanu glinowego, tzn. 50,8%.

Wskutek zaszczepienia roztworu hydrolizowanego świeżym osadem zasadowego siarczanu glinowego wydajność hydrolizy wzrosła o 30%.

Opisaną parę hydroliz powtórzono jeszcze dwukrotnie, uzyskując zwiększenie wydajności o 23,6% i 17,2%.

2. Inną parę hydroliz wykonaliśmy dwukrotnie w sposób podobny do opisanego w punkcie (1), z tą jednak różnicą, że osad do zaszczepienia wytwarzaliśmy prowadząc proces hydrolizy nie 60 minut, lecz tylko 10 minut. Okazało się, że szczepionka tak otrzymana nie zwiększa wydajności hydroliz, np. znaleźliśmy:

Wydajność hydrolizy I 44,5%

(bez zaszczepienia)

Wydajność hydrolizy II (zaszczepienie osadem wilgotnym, nieprzemytym) 46,3%

3. Podobny wynik dała para hydroliz, które wykonano analogicznie do opisanych wyżej, ale bez stosowania środka alkalinizującego (wody amoniakalnej) i biorąc do zaszczepienia osad przemyty wodą. Otrzymaliśmy niższe wydajności procesu:

Wydajność hydrolizy I 28,4%

(bez zaszczepienia)

Wydajność hydrolizy II (zaszczepienie osadem wilgotnym, przemytym) 26,0%

Z opisanych tu doświadczeń widać, że zaszczepienie roztworu siarczanu glinowego poddanego hydrolizie odpowiednio przygotowanym osadem zasadowego siarczanu glinowego może zwiększyć wydajność hydrolizy o 17 ÷ 30%.

Osady otrzymane podczas krótkotrwałych hydroliz lub przemyte wodą nie wykazują zdolności zaszczepiania roztworów hydrolizowanych.

Badania systematyczne wpływu zmian warunków prowadzenia hydrolizy na wydajność procesu

W drugiej części pracy zbadaliśmy wpływ zmian warunków procesu na wydajność reakcji hydrolizy siarczanu glinowego. Zbadaliśmy wpływ zmian następujących czynników:

1. Szybkość mieszania zawartości autoklawu.
2. Zależność wydajności od ilości dodanego środka alkalinizującego.
3. Wpływ czasu trwania hydrolizy.
4. Zależność wydajności reakcji od stężenia roztworu siarczanu glinowego.
5. Wpływ zmian temperatury.

W danej serii doświadczeń, chcąc zbadać wpływ zmian jednego z wyżej wymienionych parametrów na przebieg hydrolizy, zmienialiśmy tylko ten jeden parametr, przy czym wszystkie pozostałe warunki były niezmiennicze. Przyjęte przez nas jako normalne warunki prowadzenia doświadczeń były następujące:

- a) Roztwór siarczanu glinowego do hydrolizy — 500 ml roztworu BN
- b) Odczynnik alkalinizujący — 2,5 g wodorotlenku sodowego w postaci roztworu 10% NaOH dodawanego bezpośrednio przed zamknięciem autoklawu.
- c) Ciśnienie maksymalne 50 at.
- d) Przebieg ogrzewania i chłodzenia autoklawu — jak na wykresie rys. 1.
- e) Czas ogrzewania pod ciśnieniem maksymalnym (50 at) 10 minut.
- f) Warunki mieszania — mieszadło kotwicowe 93 obr/min.

Zależność wydajności hydrolizy od warunków mieszania cieczy reagującej

Wykonaliśmy 3 doświadczenia zachowując warunki normalne, za wyjątkiem warunków mieszania cieczy reagującej:

- a) W doświadczeniu pierwszym nie mieszaaliśmy zawartości autoklawu. Otrzymaliśmy 43,15% g osadu zasadowego siarczanu glinowego, co odpowiada wydajności hydrolizy 49,3% (tzn. 49,3% ilości Al_2O_3 zawartej w autoklawie wytrąciło się w postaci osadu zasadowego siarczanu glinowego).
- b) W doświadczeniu drugim, wykonanym ściśle w warunkach normalnych, tzn. stosując szybkość mieszania 93 obr/min, otrzymaliśmy 49,0 g osadu zasadowego siarczanu glinowego, a obliczona stąd wydajność hydrolizy wyniosła 56,2%.
- c) W doświadczeniu trzecim zastosowaliśmy szybkie mieszanie — mieszadło wykonywało 282 obr/min. Uzyskaliśmy 51,1 g zasadowego siarczanu glinowego — wydajność hydrolizy 58,3%.

Jak widać, zastosowanie mieszania zawartości autoklawu

powoduje wzrost wydajności reakcji hydrolizy, co wskazuje na udział procesów dyfuzyjnych w procesie wydzielania się fazy stałej zasadowego siarczanu glinowego.

Oprócz opisanych tu doświadczeń w autoklawie z miesza-
dłem wykonaliśmy szereg prób, w których prowadziliśmy hydrolizę mieszając zawartość autoklawu doprowadzaną przez grzaną parą.

Doświadczenia te wykazały, że można w opisanych warunkach uzyskać dobre wydajności hydrolizy, natomiast prowadzenie procesu jest utrudnione, gdyż część osadu zasadowego siarczanu glinowego wydziela się w postaci nie ziarnistej, lecz jako zwarta twarda warstwa.

Zależność wydajności hydrolizy od ilości dodanego odczynnika alkalinizującego

Doświadczenia wykonano przestrzegając normalne warunki prowadzenia hydrolizy, za wyjątkiem ilości dodawanego wodorotlenku sodowego, różnej w różnych doświadczeniach. Wyniki tej serii doświadczeń są zestawione w tablicy I.

Jako odczynnik alkalinizujący wkrapiano do autoklawu bezpośrednio przed rozpoczęciem doświadczenia odmierzoną ilość ługu sodowego o stężeniu 10% NaOH.

Tablica I. Zależność wydajności hydrolizy od ilości dodanego wodorotlenku sodowego

Dodana ilość NaOH g	0	0,40	0,80	1,60	2,40	2,50	2,60	3,20
Ilość osadu g	26,5	33,4	36,0	40,7	48,3	49,0	49,9	54,65
Wydajność %	30,5	38,5	41,5	46,9	55,7	56,2	57,5	63,0

Wydajność hydrolizy wzrasta, gdy zwiększa się stosowana ilość odczynnika alkalinizującego; jak widać z wykresu na rys. 2, przedstawiającego zależność wydajności reakcji hydrolizy od ilości dodanego wodorotlenku sodowego, dla niewielkich ilości dodanego NaOH wydajność wzrasta szybko, dla większych — prostoliniowo, więc proporcjonalnie do ilości alkalinizującego odczynnika.

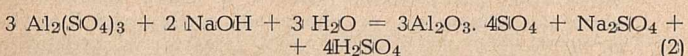
Z pochylenia odcinka prostej na rys. 2 obliczyliśmy, że zwiększenie ilości dodanego NaOH o 0,92 g = 0,023 mola powoduje wzrost wydajności hydrolizy o 10,00% (wytrącenie 3,51 g = 0,0345 mola Al_2O_3).

Stosunek molowy $\frac{Al_2O_3}{NaOH} = \frac{1,50}{1}$; zatem do wytrącenia

z roztworu w procesie hydrolizy 3,00 moli Al_2O_3 potrzeba 2 mole NaOH, a nie 10 moli NaOH, jak to wynika z równania (1).

Ponieważ otrzymywaliśmy stale produkt hydrolizy o stosunku molowym $\frac{Al_2O_3}{SO_3} = \frac{3}{4}$

należy przyjąć, że hydroliza wobec NaOH przebiega nie według równania (1), lecz według równania sumarycznego:



Wyjaśnienie omawianego tu zjawiska wymaga dalszych badań.

Zależność wydajności reakcji od czasu trwania hydrolizy

Określenie właściwego czasu trwania hydrolizy siarczanu glinowego w naszych doświadczeniach natrafiało na tę trudność, że każde doświadczenie składało się z trzech okresów: wstępnego — ogrzewania autoklawu, okresu głównego gdy utrzymywano maksymalne ciśnienie oraz okresu końcowego —

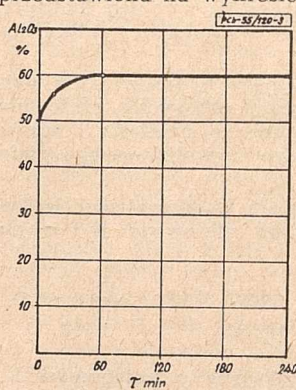
chłodzenia. Przebieg zmian ciśnienia w okresach wstępnym i końcowym jest przedstawiony na rys. 1. Reakcja przebiegała oczywiście we wszystkich trzech okresach z różnymi szybkościami, wskutek czego wyniki naszych doświadczeń przedstawiały jedynie sumaryczne efekty reakcji i nie nadawały się do kinetycznej interpretacji przebiegu procesu.

Jak wspomnieliśmy wyżej, jako czas reakcji podawaliśmy czas trwania okresu głównego, podczas którego reakcja przebiegała pod maksymalnym ciśnieniem. Doświadczenia zestawione w tablicy II były wykonane w warunkach normalnych,

Tablica II. Zależność wydajności hydrolizy od długości okresu głównego doświadczenia

Długość okresu głównego min	0	10	60	240
Ilość osadu g	43,64	49,0	51,72	50,40
Wydajność %	50,2	56,2	59,6	58,4

zmieniano jedynie długość okresu głównego hydrolizy. Zależność wydajności hydrolizy od czasu trwania hydrolizy jest przedstawiona na wykresie Rys. 3.



Rys. 3

Jak widać z wykresu na rysunku 3 reakcja hydrolizy w warunkach normalnych (50 at) przebiega stosunkowo szybko i przedłużenie czasu reakcji ponad 1 godzinę już nie zwiększa wydajności hydrolizy.

Ponad 5/6 ilości tlenku glinu, która ulega wytrąceniu, wytrąca się podczas okresów wstępnego i końcowego doświadczenia („zerowy” czas reakcji, tj. długość okresu głównego równa zeru).

Zależność wydajności reakcji hydrolizy od stężenia roztworu siarczanu glinowego

Badając wpływ stężenia roztworu siarczanu glinowego na wydajność reakcji hydrolizy nie mogliśmy zachować ściśle warunków normalnych, gdyż musieliśmy zmieniać nie tylko stężenie roztworu hydrolizowanego, ale też ilość dodawanego ługu, by utrzymać stałość stosunku $Al_2O_3/NaOH$ w roztworze (dodawaliśmy 0,0710 g NaOH na 1 g Al_2O_3 w roztworze).

Pozostałe warunki wykonania doświadczeń były normalne (objętość cieczy 500 ml, czas okresu głównego 10 minut, ciśnienie maksymalne 50 at, mieszanie 93 obr/min).

Tablica III. Zależność wydajności reakcji hydrolizy od stężenia roztworu siarczanu glinu

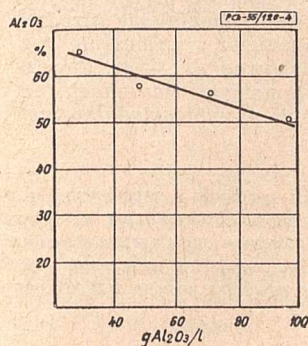
Stężenie roztworu Al_2O_3 g/l	28,9	48,1	70,3	96,3
Ilość NaOH dodana do autoklawu g	1,03	1,71	2,50	3,42
Ilość osadu g	23,5	33,9	49,0	59,8
Wydajność %	65,7	57,1	56,2	50,3

Wyniki tej serii doświadczeń są zestawione w tablicy III i wykreślone na wykresie rys. 4.

Zgodnie z przewidywaniem w roztworach rozcieńczonych reakcja hydrolizy przebiega dalej niż w stężonych i uzyskuje się wyższe wydajności zasadowego siarczanu glinowego.

Zależność wydajności reakcji hydrolizy od temperatury

Konstrukcja używanego przez nas autoklawu nie pozwalała na dokładne mierzenie temperatury reagującego roztworu; w naszych doświadczeniach mierzyliśmy prężności pary wodnej nad roztworem w autoklawie, odpowiadające oczywiście nieco wyższym temperaturom, niż równe im prężności pary nad czystą wodą. Ponieważ jednak w badanym obszarze temperatur małym przyrostom temperatury odpowiadają duże różnice prężności par, pomiar ciśnień dokładniej określa warunki prowadzenia procesu i sposób ten stosuje się powszechnie.



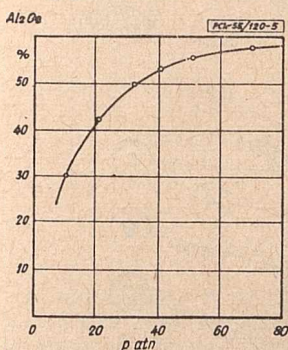
Rys. 4

W doświadczeniach tej serii zachowywaliśmy normalne warunki prowadzenia hydrolizy, zmienialiśmy jedynie temperatury w granicach odpowiadających prężnościom par od 10 do 70 atn. Wyniki doświadczeń są zestawione w tablicy IV i na wykresie 5.

Tablica IV. Zależność wydajności reakcji hydrolizy od temperatury

Ciśnienie atn.	10	20	30	40	50	70
Temp. °C	179	211	233	249	262	285
Ilość osadu g	26,45	36,5	43,57	46,6	49,0	50,4
Wydajność %	30,0	42,6	50,2	53,3	56,2	58,1

Wydajność hydrolizy wzrasta w miarę podwyższania temperatury prowadzenia procesu.



Rys. 5

Zależność wydajności reakcji hydrolizy „W” od temperatury bezwzględnej reakcji „T” przedstawiliśmy na wykresie rys. 6, w układzie: $\lg W$ jako funkcja $1/T$.

Na wykresie dość wyraźnie punkty pomiarów układają się wzdłuż dwóch przecinających się prostych: odpowiadającej obszarowi niższych temperatur bardziej stromej prostej AB i mniej stromej prostej BC, dla obszaru temperatur wysokich. Oznacza to, że w niższych temperaturach podwyższenie temperatury procesu w wyższym

stopniu zwiększa szybkość reakcji niż w obszarze wysokich temperatur, gdzie współczynnik temperaturowy procesu jest mały. Mianowicie nie szukając ścisłych ilościowych zależności (gdzie zastosowana przez nas metoda wykonywania doświadczeń nie była dostatecznie dokładna), można jednak uwa-

żać znalezione przez nas w ostatnio omawianej serii doświadczeń wydajności reakcji hydrolizy za proporcjonalne w pierwszym przybliżeniu do szybkości badanego procesu.

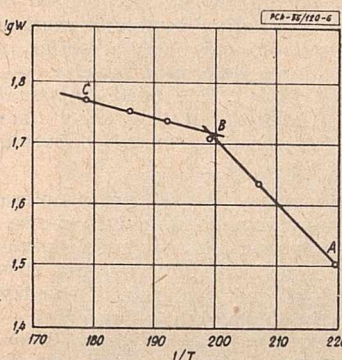
Kształt krzywej ABC na wykresie rys. 6 czyni prawdopodobnym przypuszczenie, że obszar temperatur odcinka AB odpowiada obszarowi kinetycznemu procesu; doświadczenia objęte częścią BC krzywej zapewne przebiegały w obszarze dyfuzyjnym, tzn. w warunkach, w których procesy dyfuzyjne wywierały duży wpływ na szybkość reakcji.

Stwierdzony przez nas znaczny wpływ warunków mieszania cieczy reagującej na wydajność reakcji (p. w.) potwierdza słuszność wypowiedzianego tu poglądu.

Ostateczne wyjaśnienie zagadnienia wymaga przeprowadzenia badań kinetycznych metodą pozwalającą na dokładne określenie szybkości reakcji.

Produkt hydrolizy

Produktem hydrolizy siarczanu glinowego w opisanych wyżej doświadczeniach był zasadowy siarczan glinowy. Był to ciężki biały proszek, prawie nierozpuszczalny w wodzie i w stężonym kwasie siarkowym, bardzo wolno rozpuszczający się w roztworze kwasu siarkowego 10% lub 25% w temperaturze wrzenia, natomiast stosunkowo łatwo rozpuszczalny po ogrzaniu w roztworze 10% (lub bardziej stężonym) wodorotlenku sodowego.



Rys. 6

Produkt oglądany pod mikroskopem ma postać drobnych ziarn o średnicy od 0,5 do 2 mikronów lub większych bryłek o średnicy od 10 do 80 mikronów, utworzonych z wielu zrośniętych ziarn.

Wielkość ziarn otrzymanego osadu zależy od warunków prowadzenia procesu hydrolizy: zauważyliśmy np., że używając roztwór amoniaku do alkalizacji otrzymuje się znacznie drobniejszy produkt, niż gdy roztwór jest alkalizowany wodorotlenkiem sodowym.

Jak wykazały analizy, skład otrzymanego produktu zmienił się w wąskich granicach.

Analizy sześciu próbek zasadowego siarczanu glinowego otrzymanego w różnych doświadczeniach wykazały następujące zawartości Al_2O_3 (tablica V).

Jak widać, zawartość tlenu glinowego w produkcie zmienia się w wąskich granicach od 40,00 do 40,45% Al_2O_3 . Podobnie w wąskich granicach zmieniają się zawartości innych składników, np. typowa analiza zasadowego siarczanu glinowego, otrzymanego przez hydrolizę roztworu siarczanu glinowego o stężeniu 65 g/l Al_2O_3 w ciągu 10 min pod ciśnieniem 53 atn, wykazała: 39,2% wag. Al_2O_3 , 40,6% wag. SO_3 i 20,2% wag. H_2O .

Na podstawie analiz zasadowego siarczanu glinowego należy mu przypisać wzór sumaryczny: $3 Al_2O_3 \cdot 4 SO_3 \cdot 7 H_2O$.

Próby określenia postaci krystalicznej produktu za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego nie dały wyników.

Z próbek otrzymanych w różnych warunkach uzyskuje się zawsze jednakowe strukturalne zdjęcia rentgenowskie, które wykazują, że badany zasadowy siarczan glinu jest substancją drobnoziarnistą o zdefiniowanej strukturze krystalicznej.

Otrzymano 18.IX.54

Literatura

- Bretsnaider S., *Przem. Chem.*, **20**, 253 (1936)
- Bretsnaider S., *Zeszyty Naukowe Politechniki Warszawskiej*, Chemia Nr 1 (1954)
- Gmelins *Hdb. d. anorg. Chemie*, Syst. Nr 35, B-1, Berlin 1933
- Tilley G. S., Millar R. W., Ralston O. C., *Bur. of Mines, Bull.* 267, 1927, S 1-82
- Zaleski J. Z., *Przem. Chem.*, **16**, 104 (1932)

Tablica V. Zawartości Al_2O_3 w próbkach zasadowego siarczanu glinowego

Stężenie hydrolizowanego roztworu Al_2O_3 g/l	96,3	70,3	70,3	70,3	70,3	70,3
Ciśnienie hydrolizy atn	50	50	50	50	50	50
Czas reakcji min	10	0	60	240	10	10
Zawartość Al_2O_3 %	40,41	40,45	40,45	40,20	40,01	40,00

Aparat do wyznaczania krzywych składu ciekłych mieszanin

M. Buła, J. Majewski i W. Rodziński

III Katedra Chemii Organicznej Politechniki Wrocławskiej

541.123.2:542.2

Opracowano aparat do wyznaczania krzywych składu dwuskładnikowych mieszanin ciekłych. Istota pomiaru polega na wyznaczeniu metodą statyczną sumarycznej prężności par nasyconych nad mieszaniną cieczy. Jednokrotne napełnienie urządzenia pozwala wykonać serię pomiarów prężności par w różnych temperaturach. Użycie aparatu umożliwia wyznaczenie izobar ($x-t$) i izoterm ($x-P$) w fazie ciekłej, które mogą posłużyć do wyliczenia krzywej równowagi ($x-y$). Stosunkowo niewielka ilość pomiarów wykonanych w krótkim czasie pozwala na zorientowanie się o optymalnych warunkach rozdzielania mieszaniny. W aparacie można wyznaczyć również sumaryczną prężność par nasyconych u wieloskładnikowych mieszanin ciekłych.

Разработан прибор для определения кривых состава двухкомпонентных жидких смесей. Сущность измерения состоит в определении суммарной упругости насыщенных паров над смесью жидкостей статическим методом. Однократным наполнением аппаратуры возможно провести серию измерений упругости паров при разных температурах. Применение этого прибора делает возможным определение в жидкой фазе изобар ($x-t$) и изотерм ($x-P$), которые можно использовать для исчисления кривой равновесия ($x-y$). Относительно небольшое число измерений, проведенных в короткое время, указывает на оптимальные условия разделения смеси. При помощи прибора можно также определить суммарную упругость насыщенных паров многокомпонентных жидких смесей.

An apparatus for determining the curves of composition of two-component liquid mixtures has been described. The essential of measurement is the determination by static method of total pressure of saturated vapours over liquid mixture. A single filling of device permits to carry out a series of measurements of vapour pressure in different temperatures. Using the apparatus it is possible to determine isobars ($x-t$) and isotherms ($x-P$) in liquid phase which can be used to calculate the equilibrium curve ($x-y$). The optimum conditions of separation of mixtures can be elucidated by relatively small number of measurements carried out in a short time. The total pressure of saturated vapours of multicomponent liquid mixtures can be equally determined in this apparatus.

W obliczeniach dotyczących aparatów, których praca opiera się na zasadzie ustalania się w mieszaninach stanów równowagi międzyfazowej ciecz-para, wymagana jest znajomość parametrów określających ten stan. Podstawą obliczeń jest znajomość krzywej równowagi ($x-y$), tzn. zależności między składem obu faz pod stałym ciśnieniem, lub — rzadziej — w stałej temperaturze. Aczkolwiek stosowana zazwyczaj krzywa równowagi pod stałym ciśnieniem nie podaje temperatury wrzenia mieszanin, to jednak tę ostatnią zależność zwaną w interpretacji graficznej krzywą składu fazy ciekłej ($x-t$), można wyznaczyć równocześnie na aparacie do pomiarów krzywej równowagi posiadającym przyrząd do pomiarów temperatury. Ponieważ większość tych aparatów pozwala zmierzyć równocześnie temperaturę równowagi (wrzenia), wyniki doświadczalne podaje się dla trzech parametrów: temperatury (t), stężenia fazy ciekłej (x) i fazy parowej (y).

Krzywą składu fazy ciekłej ($x-t$) można wyznaczyć także na innego rodzaju aparacie specjalnie skonstruowanym do tego celu opisanym w niniejszym artykule. Zastosowanie tego aparatu umożliwia wykreślenie krzywych składu cieczy — izobar dla różnych ciśnień na podstawie danych uzyskanych z jednej serii pomiarów. Na podstawie tych danych można także wykreślić krzywe składu fazy ciekłej — izotermy ($x-P$) dla różnych temperatur. Ostatnie zależności podają ciśnienia, pod jakimi wrzeć będą mieszaniny o różnych składach w stałej temperaturze.

Ponieważ znane są metody pozwalające wyznaczyć krzywą równowagi z krzywej składu fazy ciekłej¹⁾, opisany niżej aparat może w zasadzie zastąpić aparat do bezpośredniego wyznaczania krzywej równowagi. Wobec tego we wszystkich tych przypadkach, gdzie rozdzielanie składników mieszaniny nie jest specjalnie trudne, względnie gdzie nie wymaga się bardzo dużej dokładności wyników, można stosować zamiast aparatu do wyznaczania krzywej równowagi aparat do wyznaczania krzywej składu cieczy.

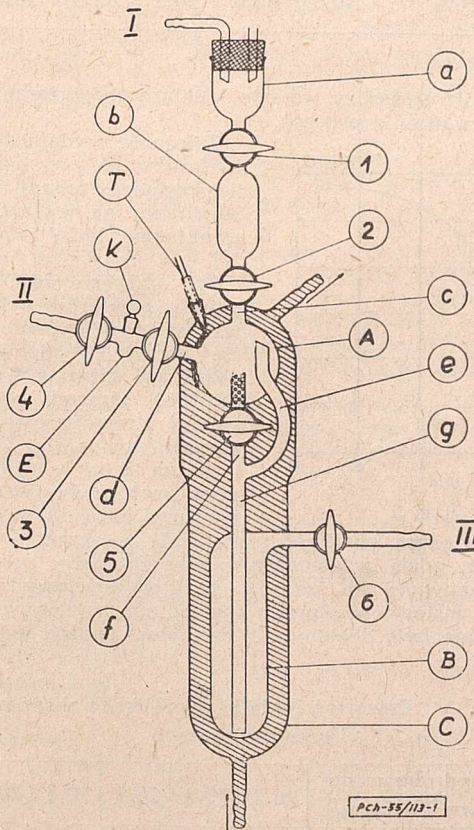
Korzyści z takiego ujęcia pomiarów są następujące:

- Niewielka seria pomiarów daje obraz zachowania się mieszaniny w szerszych granicach parametrów (ciśnienia i temperatury).
- Umożliwia to stosunkowo szybkie ustalenie optymalnych warunków rozdzielania mieszaniny cieczy, co posiada duże znaczenie przy projektowaniu aparatury przemysłowej oraz ustalaniu warunków jej pracy.
- Odnośnie samej techniki wykonania pomiarów unika się tutaj konieczności stosowania urządzeń pomocniczych, jak np. manostatów oraz stałego używania pompy próżniowej.
- Czas pomiarów skraca się wielokrotnie w porównaniu

z czasem, jakiego wymagałoby zastosowanie aparatów do wyznaczania krzywej równowagi dla uzyskania danych dla tego samego zakresu parametrów.

Opis aparatu i postępowania

Aparat składa się zasadniczo z trzech części (rys. 1): zbiorniczka do mieszaniny cieczy A, zbiorniczka rtęci B i płaszczki wodnej C.



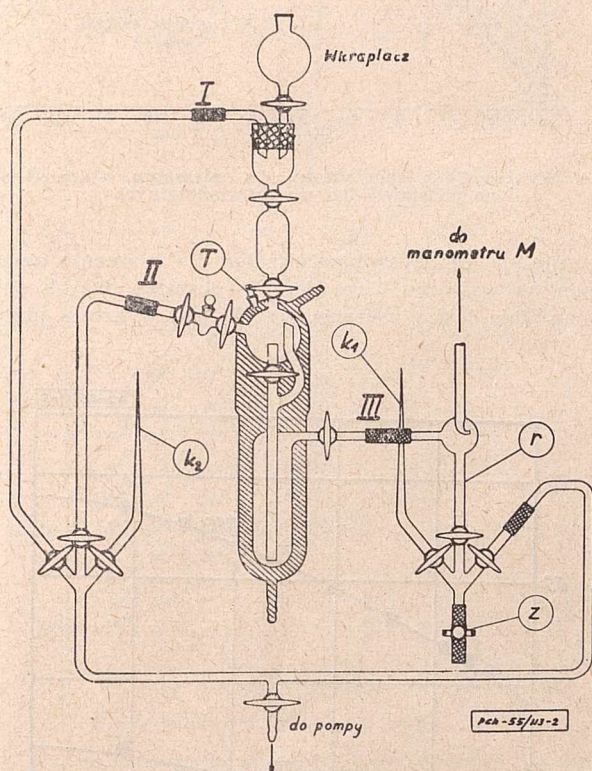
Rys. 1. Szkic aparatu

Wszystkie te części połączone są w zwartą konstrukcję zapewniającą wytrzymałość mechaniczną i szczelność. Zbiorniczki a i b przeznaczone są dla cieczy wprowadzanej do urządzenia dla wykonania pomiarów. Przewody I, II i III wyprowadzone na zewnątrz mogą być podłączone do pompy próżniowej podczas okresowych manipulacji. Sposób wyko-

nywania pomiarów jest następujący: oczyszczoną i dobrze odgazowaną rtęć wlewa się do *B* od góry poprzez zbiorniczki *a* i *b* w takiej ilości, aby poziom jej w *B* ustalił się mniej więcej na 1/5 wysokości poniżej wylotu rurki *III*. Następnie podłącza się pompę próżniową do przewodów *I* i *III* przy otwartych kranach 1, 4 i 5. Manipulując ostrożnie kranami 2 i 3 podnosi się rtęć rurką *g* i dalej przez *f* i *e* do zbiorniczka *A*. Wskutek tego opada poziom rtęci w zbiorniczku *B*.

W celu zapewnienia spokojnego przebiegu tej czynności można zamknąć kran 6. Rtęć po wypełnieniu zbiorniczka *A* wprowadza się do rurek *c* i *d* nieco powyżej kranów 2 i 3. Z kolei napełnia się zbiorniczek *b* mieszaniną cieczy zawierającą jeden składnik w dużym nadmiarze. Objętość mieszaniny należy tak dobrać (ok. 20 cm³), aby wystarczyła z pewnym nadmiarem do wykonania pomiarów przy danym stężeniu. Ciecz ta powinna być odpowiednio odgazowana, aby nie zawierała rozpuszczonych gazów trwałych²⁾. Po zamknięciu kranu 1 podłącza się pompę próżniową do przewodu *III* i manipuluje kranem 6 znajdującym się na tym przewodzie, co powoduje obniżenie ciśnienia nad rtęcią w zbiorniczku *B*.

Na skutek tego rtęć odrywa się od kranów 2 i 3 w zbiorniku *A* i spływa początkowo rurkami *e* i *f*, a następnie tylko rurką *f* do zbiornika *B*.



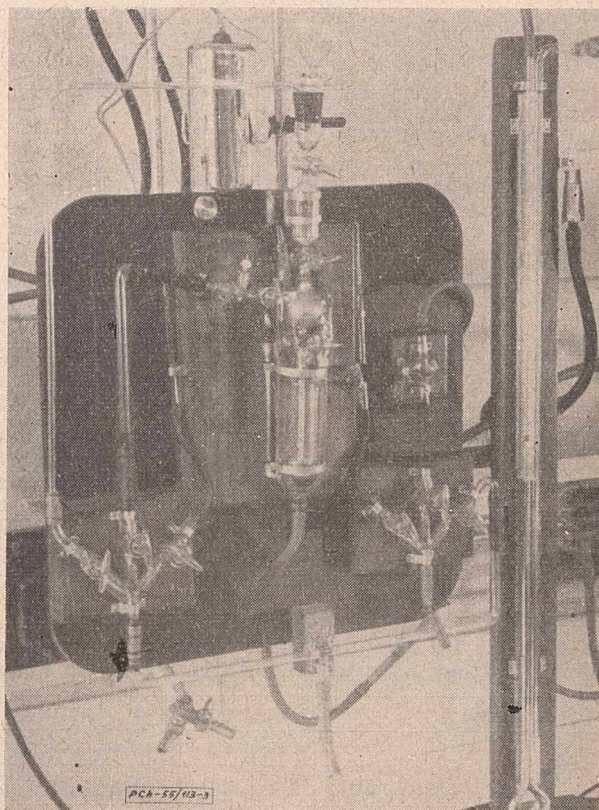
Rys. 2. Szkic zestawu aparatury

W zbiorniczku *A* wytworzona przestrzeń wypełniona jest praktycznie tylko parami rtęci. Po obniżeniu się poziomu rtęci do wysokości kranu 5 zamyka się ten kran, a następnie odcina się pompę próżniową kranem 6. Teraz otwieramy ostrożnie kran 2 i cieczą ze zbiorniczka *b* napełniamy zbiornik *A* nieco poniżej wylotu rurki *d*. Mała ilość rtęci, która została poprzednio wypchnięta ponad kran 2, spływa razem z mieszaniną cieczy. Można ją usunąć do *B* przez kran 5 lub zostawić w *A*, ponieważ nie przeszkadza ona w pomiarach.

Jednocześnie do płaszczka *C* wprowadza się medium termostatyczne i kontroluje jego temperaturę za pomocą termopary Fe-konstantan (*T*). Ciecz termostatyczną utrzymuje się w obiegu za pomocą ultratermostatu Hoepplera. Po mniej więcej półgodzinnym obiegu cieczy zachodzi wyrównanie się temperatur w aparacie i można wykonać pomiar prężności par nad mieszaniną cieczy w danej ustawionej temperaturze.

W tym celu doprowadza się przewodem *III* powietrze przez kapilarę, lub ewakuuje przestrzeń nad rtęcią w *B* tak, aby uzyskać wyrównanie się poziomów rtęci w bańce *B* i rurce *g*. W tym bowiem przypadku ciśnienie w układzie, czyli prężność par nad mieszaniną cieczy w *A* i przewodach *e* — *g*, jest równa ciśnieniu gazów trwałych (powietrza) nad rtęcią w zbiorniku *B*. Ciśnienie to mierzy się za pomocą manometru *M* załączonego do przewodu *III*.

Po wykonaniu pomiaru sprawdzającego podwyższa się temperaturę medium termostatycznego w płaszczu (za pomocą ultratermostatu) i po ustaleniu równowagi przeprowadza pomiar w danej temperaturze. W podobny sposób wykonuje się serię pomiarów w różnych temperaturach i wyznacza krzywą prężności par nasyconych dla danej mieszaniny. W celu sprawdzenia składu fazy ciekłej pobiera się z naczynia *A* próbkę cieczy przez kran 3. Aparat przechyla się w płaszczynie pionowej tak, aby ciecz zalała rurkę *d* i aby poziom jej w *A* ustalił się nieco wyżej. Pompa próżniowa wytwarza podciśnienie w przewodzie *I* przy otwartym kranie 4. Kran ten następnie zamyka się i przez ostrożne otwarcie kranu 3 wprowadza się nieco cieczy do znajdującego się w przestrzeni między kranami 4 i 3 małego zbiorniczka *E*. Aparat doprowadza się następnie z powrotem do pozycji pierwotnej, dopuszcza powietrze przewodem *III* i kranem 4 do przestrzeni zbiorniczka *E* i pobiera próbkę po otwarciu doszlifowanego korka *k*. Wnętrze zbiorniczka *E* należy następnie starannie oczyścić i osuszyć. Stosunek objętości faz ciekłej i parowej w zbiorniku *A* jest tak dobrany, że zmiany składu cieczy przy jej ogrzewaniu do wyższej temperatury są znikomo małe i można je pominąć.



Rys. 3. Fotografia całości aparatury

Cały aparat umieszczony jest na płycie bakelitowej, która spoczywa na osi obrotowej umocowanej na konstrukcji nośnej, co umożliwia łatwe przechylanie całości aparatury. Po wykonaniu serii pomiarów w różnych temperaturach dla mieszaniny o danym stałym składzie wprowadza się przez kran 2 ze zbiorniczka *b* nieco cieczy — składnika znajdującego się w małej ilości w mieszaninie pierwotnej (którym oczywiście uprzednio należy ten zbiorniczek napełnić).

W ten sposób otrzymuje się w *A* mieszaninę o innym składzie, który analizuje się w sposób opisany. W przybliżeniu stałą ilość cieczy w *A* utrzymuje się przy różnych mieszaninach przez pobieranie odpowiedniej ilości próbek do analizy. Dla nowej mieszaniny wyznacza się w sposób analogiczny jak poprzednio zależność sumarycznej prężności par nasyconych od temperatury.

Przeprowadzając pomiary dla mieszanin o różnych stężeniach otrzymuje się dane będące podstawą do wykreślenia krzywych składu fazy ciekłej pod stałym ciśnieniem (izobar) i w stałej temperaturze (izoterm). W wyższych temperaturach należy uwzględnić wpływ prężności par rtęci. Szkic całości aparatury podano na rys. 2, fotografię zaś całości zespołu na rys. 3.

Kapilary k_1 i k_2 służą do wprowadzania powietrza. Pompa próżniowa podłączona jest w sposób umożliwiający szybkie ewakuowanie poszczególnych elementów aparatury. Po ukończeniu pomiarów z daną mieszaniną cieczy usuwa się ją przez zbiorniczek k , a stąd przez przewód III po nachyleniu aparatu wydala się przez rurkę r , trójnik oraz przewód gumowy (który w czasie pomiaru jest zamknięty ściskaczem z) do podstawionego naczynka.

Na podstawie obserwacji pracy aparatu stwierdzono, że aparat daje możliwości szybkiego przeprowadzania pomiarów, przy czym manipulacja po opanowaniu techniki postępowania jest bardzo prosta. Należy jednak podkreślić, że warunkiem uzyskania dobrych wyników jest doskonała szczelność kranów 2, 3 i 5, stosowanie smarów nierozpuszczalnych w danej cieczy dobrze uprzednio odgazowanych.

Wymagania te są typowe dla wszystkich aparatów do pomiarów prężności par metodą statyczną²⁾, w tym jednak przypadku posiadają szczególne znaczenie ze względu na częstsze używanie w czasie pomiarów kranów 2 i 3. Należy również zwrócić uwagę na metodę analizowania próbek oraz rodzaj mieszanin, gdyż od tego zależy będzie technika pobierania prób z aparatu. Mieszanin bowiem, których składniki oznaczają się dużą różnicą lotności (np. jeden z nich jest bardzo lotny) nie można analizować refraktometrycznie, lecz innymi metodami (np. piknometrycznie). Wówczas należy pobierać większe próbki cieczy w jak najniższej temperaturze. Należy je zatem przed usunięciem korka k odpowiednio ochłodzić. Zalety i wady typu aparatów, do którego zalicza się wyżej opisany, omówiono w poprzednim artykule²⁾.

Część doświadczalna

Charakterystyka substancji wziętych do pomiarów. Do pomiarów użyto węglowodorów terpenowych: d - α -pinen i l - β -pinen otrzymane z krajowej terpentyny balsamicznej z sosny pospolitej przez rozfrakcjonowanie jej na aparaturze o dużej dzielności.

Stałe fizykochemiczne badanych węglowodorów terpenowych podano w tabeli 1 w naszej poprzedniej pracy³⁾.

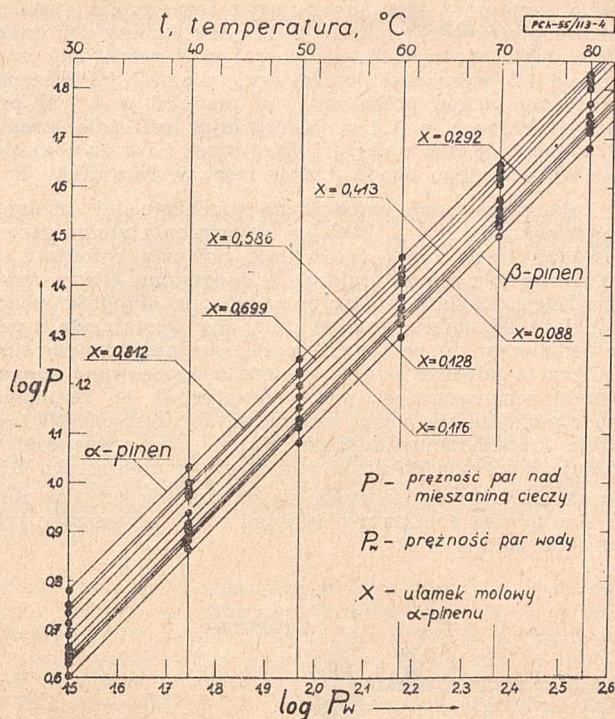
Pomiary współczynnika załamania n_D^{20} . Pomiary wartości n_D^{20} składników mieszanin wykonano na refraktometrze Pulfricha, zaś pomiary n_D^{20} próbek badanych mieszanin pobranych pipetką ze zbiorniczka E przeprowadzano na refraktometrze Abbego. Refraktometry były uprzednio sprawdzane na substancjach wzorcowych. Pomiary przeprowadzano w temperaturze 20°C utrzymywanej z dokładnością do $\pm 0,01^\circ\text{C}$ za pomocą ultratermostatu Hoeplera.

Tabela 1. Wyniki pomiarów prężności par nad mieszaninami α -pinenu i β -pinenu o różnych stężeniach α -pinenu

Faza ciekła		Ciśnienie P , mm Hg					
n_D^{20}	x	Temperatura t , $^\circ\text{C}$					
		30	40	50	60	70	80
1,4768	0,088	4,2	7,6	12,9	20,9	33,3	51,6
1,4763	0,128	4,3	7,7	13,1	21,4	34,0	52,6
1,4756	0,176	4,4	7,9	13,4	21,8	34,6	53,7
1,4742	0,292	4,6	8,2	14,0	22,8	36,3	56,3
1,4727	0,413	4,8	8,7	14,7	23,6	37,9	59,0
1,4705	0,586	5,2	9,3	15,7	25,2	40,7	63,2
1,4692	0,699	5,4	9,7	16,4	26,3	41,0	65,6
1,4678	0,812	5,5	9,9	16,8	27,7	43,3	67,1

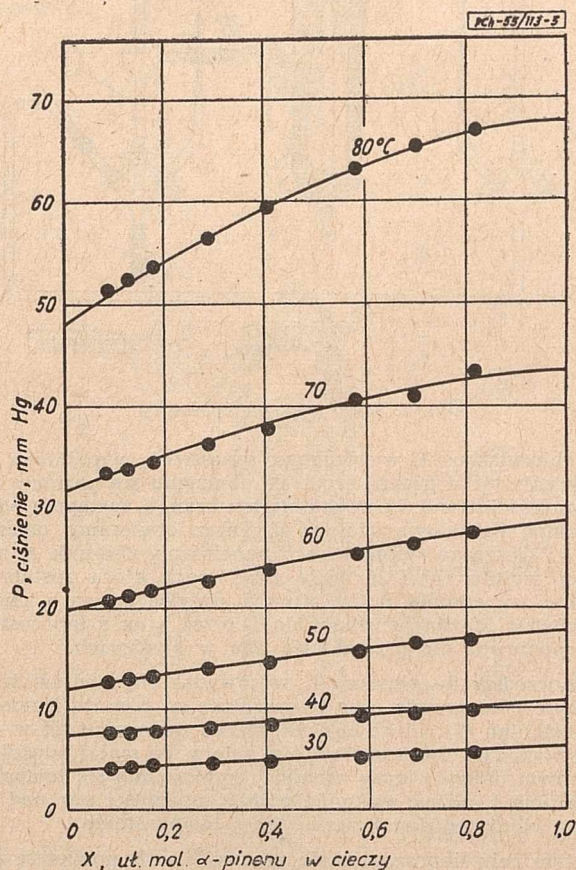
Interpretacja wyników pomiarów. Celem graficznej interpretacji wyników było wykreślenie krzywej składu fazy ciekłej pod stałym ciśnieniem ($x-t$) i porównanie z danymi doświadczalnymi uzyskanymi z pomiarów na aparacie do wyznaczania krzywej równowagi. Na podstawie danych z tabeli 1 wykreślono zależność prężności par jako funkcję temperatury na wykresie Coxa dla mieszanin o różnym stężeniu (rys. 4) oraz krzywe składu fazy ciekłej w stałych temperaturach — izoterm ($x-P$) (rys. 5).

Jako ciecz wzorcową obrano wodę. Krzywe na rys. 5 sporządzono tylko dla temperatur, w których bezpośrednio wykonywano pomiary. Dla temperatur pośrednich izotermię składu wykreślić można przez interpolację wyników na wykresie $P-t$, np. posługując się wykresiem Coxa.



Rys. 4. Wykres Coxa sporządzony dla mieszanin α -pinen- β -pinen na podstawie danych doświadczalnych

Okazuje się, że dane doświadczalne dla mieszanin α -pinen- β -pinen na wykresie Coxa dają w obszarze dużych stężeń α -pinenu linie lekko zakrzywione. Z tego wykresu odczyty-



Rys. 5. Wykres izoterm mieszaniny α -pinen- β -pinen dla zakresu temperatur $30-80^\circ\text{C}$

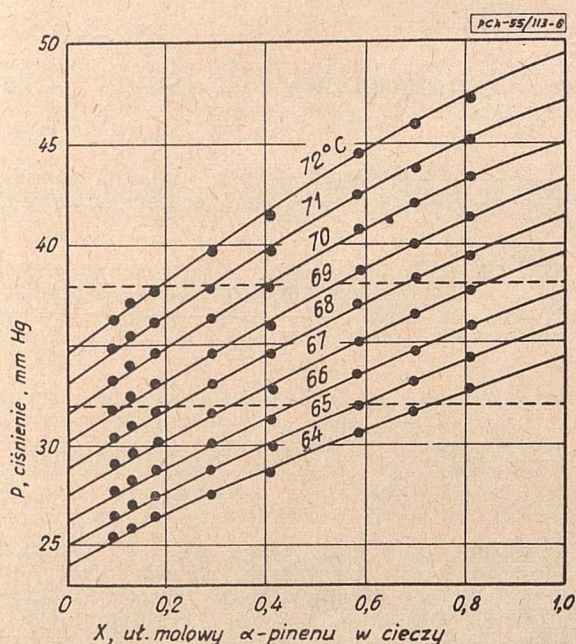
wano w zakresie temperatur $64-72^\circ\text{C}$ co 1° prężności par dla poszczególnych mieszanin, a uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 2. Prężności par nad mieszaninami cieczy układu α -pinen- β -pinen wyznaczone przy pomocy wykresu Coxa

x	Ciśnienie P, mm Hg								
	Temperatura t, °C								
	64	65	66	67	68	69	70	71	72
0	24,0	25,1	26,3	27,6	28,9	30,3	31,6	31,1	34,6
0,088	25,4	26,4	27,7	29,1	30,4	31,8	33,3	34,8	36,3
0,128	25,8	27,0	28,3	29,7	31,0	32,5	34,0	35,4	37,1
0,176	26,3	27,5	28,8	30,2	31,7	33,1	34,6	36,1	37,7
0,292	27,5	28,7	30,1	31,6	33,1	34,6	36,3	37,8	39,6
0,413	28,6	29,9	31,3	32,8	34,3	35,9	37,9	39,6	41,4
0,586	30,6	31,9	33,5	35,1	36,9	38,7	40,7	42,4	44,5
0,699	31,7	33,1	34,6	36,5	38,2	40,4	42,0	43,7	45,9
0,812	32,8	34,2	35,6	37,6	39,3	41,2	43,3	45,1	47,2
1,000	34,5	36,0	35,8	39,6	41,4	43,3	45,0	47,2	49,3

Powyższe dane posłużyły do sporządzenia wykresu izoterm na rys. 6, analogicznie do wykresu na rys. 5.

Na wykresie tym przeprowadzono linie przerywane dla sta-

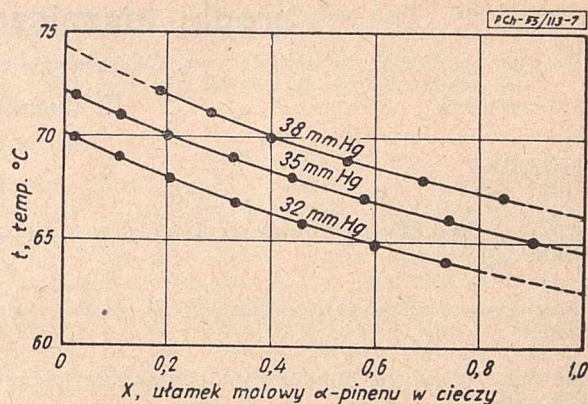


Rys. 6. Wykres izoterm dla mieszaniny α -pinen- β -pinen dla zakresu temperatur 64–72°C

łych ciśnień 32, 35 i 38 mm Hg, które w przecięciu z izotermami wyznaczają zależności $x-t$ służące do wykreślenia krzywej równowagi fazy ciekłej pod stałym ciśnieniem.

Wielkości odczytane z wykresu na rys. 6 zestawiono w tabeli 3 i na ich podstawie wykreślono krzywe, które umieszczono na rys. 7.

Z otrzymanej krzywej dla ciśnienia 35 mm Hg odczytano dla różnych stężeń temperatury, które porównano z danymi doświadczalnymi z krzywej składu wyznaczonej bezpośrednio na podstawie pomiarów³⁾. Jak wynika z tabeli 4 zgodność



Rys. 7. Wykres krzywych składu fazy ciekłej — izobar (temperatur wrzenia) dla mieszaniny α -pinen- β -pinen pod ciśnieniem 32, 35 i 38 mm Hg

Tabela 3. Dane do wykreślenia izobar — krzywych składu fazy ciekłej odczytane z wykresu na rys. 6 dla ciśnień 32, 35 i 38 mm Hg

Temperatura °C	64	65	66	67	68	69	70	71	72
Ciśnienie mm Hg	Ułamek molowy α - pinenu w cieczy, x								
32	0,732	0,600	0,456	0,336	0,208	0,108	0,020	—	—
35	—	0,900	0,740	0,576	0,440	0,324	0,200	0,100	0,020
38	—	—	—	0,844	0,692	0,540	0,400	0,280	0,188

Tabela 4. Porównanie temperatur odczytanych z krzywej izobary na wykresie rys. 7 dla ciśnienia 35 mm Hg z danymi doświadczalnymi

x	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Temperatura t °C											

Z wykresu

rys. 7. 72,1 71,0 70,0 69,1 68,3 67,6 66,8 66,2 65,6 65,0 64,3
Doświadczalne (3) 72,0 71,0 70,1 69,3 68,4 67,6 66,9 66,1 65,5 64,9 64,3

jest tu bardzo dobra, co pozwala przypuszczać, że opisana metoda winna znaleźć praktyczne zastosowanie.

Aparat wg projektu autorów wykonał mistrz szklarski ob. Adam Bartkowski z Pracowni Szkół Laboratoryjnych Politechniki Wrocławskiej, za co składamy Mu na tym miejscu podziękowanie.

Otrzymano 23.VII.54

Literatura

1. M. Bułała, J. Majewski, W. Rodziński, *Przem. Chem.*, **10(33)**, 397 (1954)
2. M. Bułała, J. Majewski, W. Rodziński, *Przem. Chem.*, **9(32)**, 564 (1953)
3. M. Bułała, J. Majewski, W. Rodziński, *Przem. Chem.*, **9(32)**, 513 (1953)

Kierownictwo Kursu Aparatury Pomiarowej SITPChem zawiadamia uczestników Kursu, że w najbliższych tygodniach rozpocznie się wysyłanie pierwszego rozdziału skryptu.

Warunkiem otrzymania skryptu jest wpłata nie co najmniej dwóch rat.

Środki lecznicze pochodne furfuralu

1. Otrzymywanie semikarbazonu 5-nitrofurfuralu

Z. Buczkowski i J. Lange*)

Instytut Farmaceutyczny

547.722.5.07:615.7

W oparciu o literaturę patentową opracowano w skali laboratoryjnej dogodną metodę otrzymywania semikarbazonu 5-nitrofurfuralu.

Разработан в лабораторном масштабе на основании патентной литературы выгодный метод получения семикарбазона 5-нитрофурфураля.

On the basis of patent literature an appropriate laboratory method of preparing 5-nitro-2-furaldehyde semicarbazone has been described.

Uruchomiona ostatnio w kraju produkcja furfuralu otwiera przed polskim przemysłem chemicznym nowe możliwości zastosowania tego cennego i łatwo dostępnego surowca. Furfural jest produktem wyjściowym przy wytwarzaniu poliamidowych włókien syntetycznych (nylon) i szeregu cennych żywic fenolowo-furfuralowych. Przemysł naftowy stosuje z powodzeniem furfural jako selektywny rozpuszczalnik w procesie rafinowania surowych olejów smarowych. Stosowany jest on również szeroko do odbarwiania naturalnych żywic drzewnych itp.

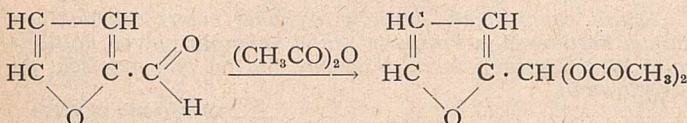
Również w przemyśle farmaceutycznym furfural znalazł ostatnio dość znaczne zastosowanie jako substancja wyjściowa przy otrzymywaniu wartościowych leków. Wieloletnie prace nad pochodnymi furanowymi wykazały, że działania terapeutyczne posiadają związki z grupą nitrową w pozycji 5, przede wszystkim pochodne 5-nitrofurfuralu. Kilka leków tego typu zostało już wprowadzonych na rynki światowe.

Jednym z nich jest semikarbazon 5-nitrofurfuralu, substancja krystaliczna, bezwonna, o jasno-żółtym zabarwieniu, topiąca się z rozkładem w temperaturze 236—240°C. Semikarbazon 5-nitrofurfuralu jest słabo rozpuszczalny w wodzie (1:4200) oraz w alkoholu (1:590), a nierozpuszczalny w eterze.

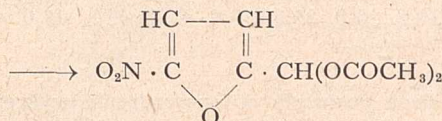
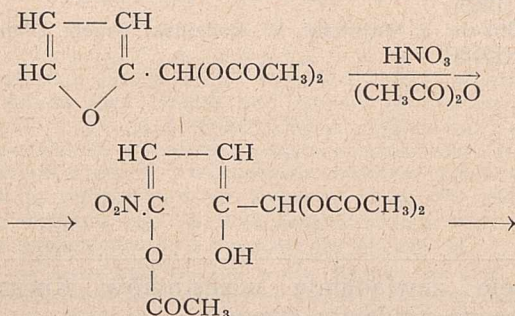
Preparaty handlowe pod nazwami „Nitrofurazon” lub „Furacin” znalazły zastosowanie jako cenne leki przeciwnieinfekcyjne w postaci roztworów, maści i zasypek o przeciętnym stężeniu 0,2%. „Nitrofurazon” posiada własności bakteriostatyczne w stężeniu 1:100000 i bakteriobójcze w stężeniu 1:50000 wobec całego szeregu bakterii zarówno gram-ujemnych jak i gram-dodatnich. W lecznictwie stosowany bywa zapobiegawczo oraz przy leczeniu zakażeń powierzchniowych, wrzodów, zapaleń oraz liszajca (impetigo) i liszajca mokrego (eczema). Roztwory „Nitrofurazon” stosowane są również przy zapaleniu ucha środkowego. Także i w weterynarii preparat ten oddaje duże usługi przy leczeniu mastitis (zapalenie gruczołu mlecznego) u bydła oraz coccidiosis u drobiu.

Synteza semikarbazonu 5-nitrofurfuralu obejmuje następującą szereg reakcji:

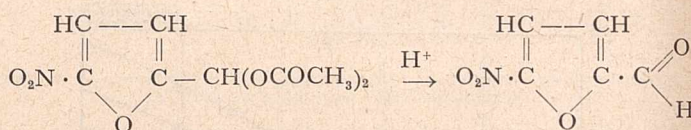
1. Acetylowanie furfuralu bezwodnikiem octowym celem zablokowania grupy aldehydowej przed procesem nitrowania:



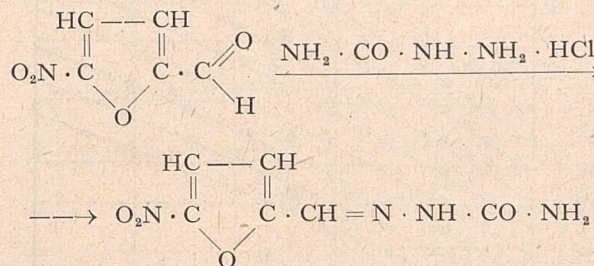
2. Nitrowanie dwuocetanu furfuralu (dwuocetanu 2-furano-metandiolu) mieszaniną kwasu azotowego i bezwodnika octowego. Reakcja ta, prowadząca do otrzymania dwuocetanu 5-nitrofurfuralu, przebiega poprzez stadium pośrednie, którego produkt w odpowiednich warunkach można wyodrębnić.



3. Hydroliza pochodnej acetylowej prowadząca do otrzymania 5-nitrofurfuralu:



4. Otrzymanie semikarbazonu 5-nitrofurfuralu poprzez reakcję 5-nitrofurfuralu z chlorowodorkiem semikarbazyny:



Wymieniony wyżej cykl reakcji został po raz pierwszy opracowany w trzech pierwszych etapach przez Gilmana i Wrighta¹⁾. W okresie III-giej wojny światowej otrzymano semikarbazon 5-nitrofurfuralu i, po stwierdzeniu jego dużej skuteczności jako środka przede wszystkim dezynfekcyjnego, zainteresowano się ponownie zagadnieniem syntezy, która doczekała się wielu opracowań patentowych^{2, 3)}.

Oporając się na cytowane prace Gilmana i Wrighta oraz na dostępnych źródłach patentowych²⁾ opracowano laboratoryjnie otrzymywanie tego preparatu w Zakładzie Syntezy I Instytutu Farmaceutycznego w Warszawie. W toku prac stwierdzono, że zgodnie z większością cytowanych patentów najdogodniej jest prowadzić syntezę w dwóch etapach, łącząc w jednej operacji acetylowanie i nitrowanie furfuralu, w drugiej zaś — odacetylowanie i tworzenie semikarbazonu. Wykonane doświadczenia pozwoliły na dokładne ustalenie parametrów procesu.

Otrzymany w Instytucie Farmaceutycznym semikarbazon 5-nitrofurfuralu przekazano do badań klinicznych.

Część doświadczalna

Otrzymywanie dwuocetanu 5-nitrofurfuralu

Do 570 g (5,6 mola) bezwodnika octowego wkrapla się mieszając i chłodząc 180 g (2 mole) 70% kwasu azotowego (d = 1,42) regulując szybkość wkrapiania tak, aby temperatura nie przekroczyła 25°. Do otrzymanej w ten sposób mieszaniny nitrującej wkrapla się następnie mieszając roztwór 96 g (1 mol) furfuralu w 204 g (2 mole) bezwodnika octowego, utrzymując temperaturę w granicach 20 — 25°. Po wdropleniu ciecz miesza się jeszcze przez godzinę w temperaturze pokojowej. Na-

*) Dziękujemy techn. L. Trojanowskiemu za wydatną pomoc w wykonaniu części doświadczalnej pracy.

stopnię mieszaninę chłodzi się do 0°, dodaje 720 ml wody i wkrapla mieszając 480 g 25% roztworu wodorotlenku sodu pozwalając na podniesienie się temperatury do 50 — 55°C. Po wprowadzeniu całej ilości ługu temperaturę tę utrzymuje się jeszcze przez godzinę stale mieszając, po czym chłodzi się i pozostawia mieszaninę na 24 godz. w temperaturze 0°. Osad dwuocianu 5-nitrofurfuralu odsąca się, przemywa wodą i suszy pod próżnią w temperaturze 40°. Otrzymuje się ok. 100 g produktu, co odpowiada 40% wydajności teoretycznej. Temperatura topnienia surowego produktu wynosi 85 — 87°C., po krystalizacji z alkoholu wzrasta do 91 — 92°C.

Otrzymywanie semikarbazonu 5-nitrofurfuralu

Mieszaninę 121,5 g (0,5 mola) dwuocianu 5-nitrofurfuralu, 55,75 g (0,5 mola) chlorowodoru semikarbazynu, 100 ml alkoholu etylowego, 850 ml wody i 50 ml stęż. kwasu siarkowego ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną do 90°C w ciągu godziny. Po ochłodzeniu osad sączy się, przemywa dużą ilością wody, a następnie 150 ml alkoholu. Otrzymuje się 95 g semikarbazonu 5-nitrofurfuralu, co odpowiada 97% wydajności teoretycznej. Po przekrystalizowaniu z alkoholu etylowego tem-

peratura topnienia produktu wynosi 235 — 236° z rozkładem. Produkt ma postać żółtych igieł.

Otrzymany preparat odpowiadał normom, warunkującym jego przydatność do stosowania w lecznictwie (4).

Otrzymano 8.X.54

Literatura

1. Gilman H., Wright G. F., J. Am. Chem. Soc., **52**, 2550 (1930)
2. Stillman W. B., Scott A. B., Pat. Am. 2 416 234 (1947); Kimmel W., Coleman J. H., Stillman W. B., Pat. Am. 2 490 006 (1949); Witte M., Lind C. J. Pat. Am. 2 502 114 (1950); Hoggarth E., Taubman N. E., Pat. Bryt. 620 088 (1947); Eaton Laboratories, Pat. Bryt. 649 027 (1951)
3. Raffauf R. F., Pat. Am. 2 548 173 (1951); Kato C., Sekizawa T., Pat. Jap. 179 769 i 180 022 (1949); Ueno R., Tono S., Pat. Jap. 179 937 (1949); Takami T., Ueno M., Pat. Jap. 180 146 (1949); Tono S., Ueno M., Pat. Jap. 180 357 (1949); Kobayashi R., Azuma N., Saikachi H., Pat. Jap. 181 351 (1950); Oka K., Pat. Jap. 1 813 (1953); Mima R., Pat. Jap. 1 533 (1953)
4. New and Nonofficial Remedies, Philadelphia 1950.

Prace Analityczne

Kolorymetryczne oznaczanie żelaza w cynku

W. Kemula. A. Hulanicki i S. Rubel

546.72.04:545.81:546.47

Opracowano kolorymetryczną metodę oznaczania żelaza w cynku za pomocą kwasu tioglikolowego w ilościach od 0,005 do 0,5 mg, co odpowiada stężeniom 0,001 do 0,1% Fe przy odważce 0,5 g cynku. Całkowity standardowy błąd oznaczenia wynosi 1,74%, przy czym wykazano, że największy błąd popełnia się podczas przeróbki chemicznej mającej na celu oddzielenie nadmiaru cynku.

Разработан колориметрический метод определения железа в цинке при помощи тиогликолевой кислоты в количестве от 0,005 до 0,5 мг, что соответствует концентрациям от 0,001 до 0,1% Fe при навеске цинка 0,5 г. Полная стандартная погрешность определения равняется 1,74%, причем установлено, что наибольшая погрешность проявляется при химической переработке отделения излишнего количества цинка.

A colorimetric method of determining iron in zinc has been worked out using thioglycolic acid in quantities of 0,005 to 0,5 mg which corresponds to the concentrations of 0,001 to 0,1 % of Fe in a zinc sample of the weight of 0,5 g. Total standard error of determining is 1,74% and it has been shown that the highest error results from the chemical treatment leading to separate the zinc excess.

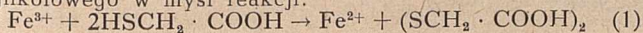
Podczas wykonywania precyzyjnych analiz wzorców cynkowych³⁾ zaistniała konieczność oznaczania żelaza w cynku. Metoda taka powinna odznaczać się wysoką precyzyjnością i dokładnością, powinna być łatwa do wykonania, a czas trwania oznaczenia powinien być możliwie krótki. Tym cechem odpowiada metoda oznaczania żelaza na drodze kolorymetrycznej.

W literaturze analitycznej znane są liczne odczynniki dające intensywnie zabarwione związki z jonami żelaza, których roztwory nadają się do kolorymetrycznego oznaczania żelaza. Są to np. α, α'-dwupirydył, jon rodankowy, kwas tioglikolowy, kwas salicylowy, kwas sulfosalicylowy, o-fenantrolina i wiele innych. Z wymienionych związków za najdogodniejszy uznano kwas tioglikolowy (merkaptocetowy) HS·CH₂·COOH z następujących względów:

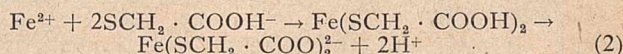
1. Natężenie zabarwienia powstające w wyniku reakcji żelaza z kwasem tioglikolowym jest niezależne od jego nadmiaru,
2. Powstałe zabarwienie jest trwałe i nie zmienia się w ciągu przynajmniej 12 godzin,
3. Natężenie zabarwienia jest proporcjonalne do stężenia żelaza w stosowanym zakresie stężeń — to znaczy, że prawo Beera jest zachowane,
4. Wykrywalność żelaza jest dostatecznie duża,
5. Żaden z jonów nie dających się łatwo oddzielić od żelaza nie przeszkadza w reakcji i nie powoduje błędnych wyników,
6. Natężenie powstałego zabarwienia jest niezależne od pH w granicach 6 ÷ 12, dzięki czemu nie jest konieczne dokładne buforowanie roztworu,
7. Żelazo zarówno dwu- jak trójwartościowe reaguje z roztworem kwasu tioglikolowego, oznaczeniu więc podlega zawsze całkowita ilość żelaza.

Mechanizm powstawania barwnego związku żelaza

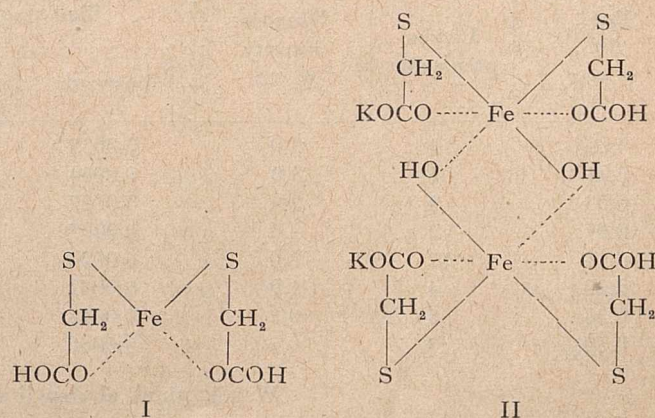
W roku 1927 Lyons⁵⁾, który zastosował jako jeden z pierwszych kwas tioglikolowy do oznaczania żelaza, sądził, że początkowo następuje zredukowanie żelaza trójwartościowego do dwuwartościowego kosztem utlenienia się części kwasu tioglikolowego w myśl reakcji:



Następnie jony żelaza dwuwartościowego tworzą przejściowy bezbarwny związek $\text{Fe}(\text{SCH}_2 \cdot \text{COOH})_2$, a z niego w końcu powstaje intensywnie zabarwiony jon $\text{Fe}(\text{SCH}_2 \cdot \text{COO})^-$ w myśl reakcji:



Podany mechanizm nie jest przekonywujący. Słuszny wydaje się natomiast przebieg reakcji podany w 1932 r. przez Schuberta⁷⁾. Badał on związki żelaza i kobaltu z kwasem tioglikolowym i cysteiną. W oparciu o ilościową analizę elementarną niektórych połączeń i o pomiary manometryczne reakcji utlenienia gazowym tlenem otrzymanych połączeń podaje on następujący schemat reakcji. Jeśli pH roztworu wynosi 6 do 12 w nieobecności tlenu (powietrza) powstaje związek o wzorze I. Pod wpływem tlenu ulega on utlenieniu. Żelazo dwuwartościowe przechodzi w trójwartościowe z wytworzeniem, nietrwałego w nieobecności nadmiaru odczynnika, barwnego związku II. Związek ten ulega powolnej dysmutacji z powtórным wytworzeniem związku I. W wyniku tych przemian strąca się osad wodorotlenku żelazawego, a kwas tioglikolowy utlenia się do kwasu dwutioglikolowego.



Schubert otrzymał stały związek I trwały w nieobecności tlenu. Wyodrębnienie związku II okazało się niemożliwe. Otrzymano jedynie związek analogiczny kobaltu i cysteiny, znacznie trwalszy od połączenia żelaza.

Schemat podany przez Schuberta wydaje się być słuszny i prawdopodobny, przemawiają za nim również wyniki własnych badań nad ustaleniem optymalnych warunków analitycznych oznaczeń żelaza. Okazało się według naszych obserwacji, że do osiągnięcia maksymalnego natężenia zabarwienia trzeba roztwór wielokrotnie wstrząsać z obfitym dostępem powietrza, zwłaszcza w przypadku większych stężeń żelaza.

Analityczne metody oznaczania żelaza kwasem tioglikolowym

Mimo wielu zalet oznaczania żelaza kwasem tioglikolowym metoda ta jest stosunkowo rzadko cytowana w literaturze i stosowana w praktyce laboratoryjnej.

Po Lyonsie⁵⁾, który opisał metodę jakościowego i ilościowego oznaczania żelaza, dokładniejsze dane podaje Swank i Mellon⁹⁾, szczegółowo cytowani przez Snella i Snella⁸⁾. W zastosowaniu do analiz biochemicznych wykorzystują tę reakcję Leavell i Ellis⁴⁾, Burmester¹⁾ i Tompsett¹⁰⁾. Do analiz szkła przystosowali ją Chirniside i Pritchard²⁾, a do analiz rud Mehlig i Shephard⁶⁾. Autorzy ci potwierdzają, że metoda ta odznacza się dużą dokładnością.

Część doświadczalna

O d c z y n n i k i. Do wykonania analizy stosuje się następujące odczynniki:

- 1) 8% roztwór tioglikolanu amonowego otrzymany przez zobojętnienie 8 n amoniakiem 10% roztworu kwasu tioglikolowego.
- 2) 4 n NH_4OH — destylowany z aparatury szklanej.
- 3) HCl cz. d. a. rozcieńczony wodą 1:1.
- 4) HCl cz. d. a. rozcieńczony wodą 1:9.
- 5) 23% roztwór NaOH (30 g NaOH cz. d. a. w 100 ml H_2O) — otrzymany przez rozpuszczenie wodorotlenku sodowego w wodzie destylowanej i odstawienie na 2 do 4 dni w celu oddzielenia się osadu. Klarowny roztwór należy ostrożnie zdekantować.
- 6) 1 n MgCl_2 cz. zawierający około 12,5 mg Mg w 1 ml roztworu.
- 7) Wzorcowy roztwór Fe , zawierający 0,1 mg Fe w 1 ml roztworu, otrzymany bezpośrednio przed użyciem przez rozcieńczenie roztworu bardziej stężonego (5 mg Fe w 1 ml roztworu).

S p o s ó b p o s t ę p o w a n i a — Odważkę cynku około 0,5 g rozpuszczano w małej objętości HCl (1:1), do roztworu dodawano 0,4 ml roztworu MgCl_2 jako nośnika podczas strącania wodorotlenku żelazowego. Po wymieszaniu dodawano przy stałym mieszaniu 15 ml stężonego roztworu NaOH do całkowitego rozpuszczenia osadu wodorotlenku cynku. Do zawiesiny wodorotlenków magnezu i żelaza dodawano następnie 2 ml 30% H_2O_2 w celu całkowitego utlenienia żelaza.

Oddzielanie osadu najdogodniej można przeprowadzić przez wirowanie. Piętnastominutowe wirowanie przy szybkości 2500

obrotów/min jest zupełnie wystarczające; osad otrzymuje się zwarty na dnie, a ciecz daje się łatwo odpipetować. Osad wodorotlenków rozpuszcza się następnie w małej ilości kwasu solnego (1:9) i przenosi ilościowo do kolby miarowej poj. 25 ml. Do tego celu wystarcza 15 ml kwasu solnego. Po dodaniu 1 ml roztworu kwasu tioglikolowego i 5 ml 4 n NH_4OH roztwór należy energicznie wstrząsać w ciągu paru minut w obecności powietrza, aby całkowicie utlenić powstający związek I. Następnie dopełnia się wodą do 25 ml i po wymieszaniu wykonuje się pomiar kolorymetryczny. Posługiwano się kolorymetrem z siatką dyfrakcyjną i jednym fotoogniwem de Bonet-Maury firmy Jouan. Mierzono absorpcję przy długości fali 530 mμ i szerokości wiązki spektralnej 15 mμ.

Do obliczania wyników można posługiwać się krzywą analityczną lub liczbową wartością współczynnika absorpcji.

W czasie wykonywania oznaczeń niezmiernie ważne okazało się wykonanie ślepej próby w celu ustalenia ilości żelaza w odczynnikach, a zwłaszcza w wodorotlenku sodowym. Odczynnik ten nawet „czysty do analizy” zawiera około 0,001% Fe . Ponieważ do oznaczenia zużywa się dużą ilość bardzo stężonego roztworu wodorotlenku, pominięcie ślepej próby prowadzi może do poważnych błędów. W 15 ml stosowanego przez nas roztworu znajdowało się 52 μg Fe . Ponieważ do szeregu analiz stosowano te same roztwory, uwzględniono poprawkę wyznaczoną uprzednio z kilku oznaczeń zawartości żelaza w odczynnikach.

Omówienie metody

W celu doświadczalnego sprawdzenia, czy oznaczanie żelaza w próbkach cynku odpowiada wymienionym na wstępie zaletom wykonano szereg prób.

Na wstępie sprawdzono stosowalność prawa Beera do roztworów żelaza z kwasem tioglikolowym, mierząc absorpcję roztworów zawierających od 5 do 500 μg Fe w kiuwetach fotometrycznych od 0,5 do 3,0 cm długości. Wyniki zebrano w tablicy 1. Dla każdego stężenia obliczano średnią absorpcję i granice jej zmienności dla poziomu prawdopodobieństwa 90%. Wyliczony na tej podstawie współczynnik absorpcji, gdy stężenie żelaza wyrażono w g/l, określony jest dla tego samego zakresu prawdopodobieństwa. Z ośmiu średnich wartości tego współczynnika znaleziono średnią arytmetyczną statystycznie wyrażoną z uwzględnieniem błędów standardowego i liczby pomiarów dla każdego stężenia żelaza. Wartość tej średniej wynosi 69,12. Błąd standardowy nie przewyższa 1,0% za wyjątkiem trzech najniższych stężeń, gdzie jest on wywołany trudnością precyzyjnego i dokładnego dawkowania małych ilości roztworu i większym błędem fotometrowania w zakresie bardzo małych wartości absorpcji. W praktyce analitycznej należy w miarę możliwości unikać oznaczania tak małych ilości przez pobieranie większej odważki cynku.

Stosowalność prawa Beera wymaga, aby do pomiarów posługiwać się roztworem porównawczym (odnośnikiem zawierającym wszystkie odczynniki w tych samych proporcjach co w roztworze badanym). Ponieważ odnośnik taki trzeba by sporządzać każdorazowo na nowo, obliczono poprawkę, którą

Tablica 1

Sprawdzenie stosowalności do prawa Beera i obliczenie współczynnika absorpcji

Ilość Fe w mg	Liczba pomiarów	Długość kuwety w cm	Błąd standardowy		Średnia arytmetyczna absorpcji (poziom prawdopodobieństwa 90 %)	Współczynnik absorpcji
			bezwzgl.	względny		
0,005	2	3,0	0,0035	8,9%	$0,0395 \pm 0,0157$	$66,00 \pm 26,18$
0,01	4	3,0	0,0064	7,7%	$0,0822 \pm 0,0075$	$68,50 \pm 6,25$
0,03	3	2,0	0,0027	1,6%	$0,1650 \pm 0,0044$	$68,73 \pm 1,83$
0,07	2	2,0	0,0007	0,2%	$0,3865 \pm 0,0031$	$69,04 \pm 0,55$
0,10	17	2,0	0,0024	0,4%	$0,5532 \pm 0,0011$	$69,14 \pm 0,13$
0,20	4	1,0	0,0022	0,4%	$0,5512 \pm 0,0026$	$68,88 \pm 0,33$
0,35	5	0,5	0,0048	1,0%	$0,4844 \pm 0,0046$	$69,20 \pm 0,66$
0,50	3	0,5	0,0060	0,9%	$0,6900 \pm 0,0100$	$69,00 \pm 1,00$

Współczynnik absorpcji statystycznie wyważony 69,12

należy uwzględnić w ostatecznym wyniku, jeśli pomiary wykonywane są wobec czystej wody jako odnośnika. Poprawki te, zależne od długości stosowanych kiuwet i ilości dodanego roztworu kwasu tioglikolowego, zawiera tablica 2.

Tablica 2

Poprawki, które należy wprowadzić, jeśli pomiar absorpcji wykonywany jest wobec wody jako odnośnika.

Długość kiuwety w cm	Ilość odczynnika w ml		
	1	2	4
0,5	—0,0025	—0,005	—0,010
1,0	—0,005	—0,010	—0,020
2,0	—0,010	—0,020	—0,040
3,0	—0,015	—0,030	—0,060

Wpływ nadmiaru dodanego odczynnika badano stosując w tych pomiarach odnośnik zawierający wszystkie odczynniki, a więc bez konieczności uwzględniania poprawek. W badanym zakresie stężeń żelaza nie stwierdzono wpływu ilości kwasu tioglikolowego na natężenie zabarwienia dodając od 0,25 do 4 ml tego odczynnika. Ilość jego ma dość istotny wpływ na trwałość powstającego zabarwienia. Przy wyższym stosunku żelaza do kwasu tioglikolowego jest ono mniej trwałe. Jednak przy ilości Fe równej 100 µg i 1 ml roztworu odczynnika zabarwienie może się utrzymywać do 30 godzin, jeśli roztwór nie jest wystawiony na bezpośrednie działanie światła. Również dla wyższych zawartości żelaza (> 200 µg) zabarwienie o właściwym natężeniu pojawia się dopiero po dłuższym wstrząsaniu roztworu z dostępem powietrza. Dlatego w tym przypadku korzystne być może dodawanie nieco większej ilości (2 ml) odczynnika.

* Ze względu na stosowanie soli magnezu jako nośnika do współstrącania wodorotlenku żelaza zbadano szczegółowo wpływ jego obecności na wyniki oznaczania żelaza. Zawartość 100 mg Mg^{2+} w 25 ml roztworu nie powoduje systematycznego błędu. Wpływ cynku, który mógłby pozostać wskutek niecałkowitego oddzielenia, jest nieco większy. Obecność 20 mg Zn^{2+} podczas oznaczania 100 µg Fe nie powoduje jeszcze błędów, wyższe jednak stężenia silnie obniżają natężenie zabarwienia. Wpływ ten można zmniejszyć dodając więcej kwasu tioglikolowego. W przypadku dodania 2 ml tego odczynnika zawartość cynku w próbce fotometrowanej może być rzędu 50 mg. W naszych przypadkach oddzielania cynku dodawanie nadmiaru odczynnika okazało się zbyteczne, co wskazuje, że współczynnik oddzielenia jest wyższy od 25. Z innych kationów, które mogą występować w próbkach analizowanych i które nie dają się wprost oddzielić, obecność małych ilości kadmu nie przeszkadza oznaczeniu. Poważną trudnością w oznaczeniach żelaza byłaby obecność miedzi

i manganu w cynku. W analizowanych przez nas próbkach metale te nie występowały.

Szereg prób wykonano w celu stwierdzenia optymalnych warunków oddzielenia osadu, a mianowicie wpływu ilości dodawanego nośnika, wpływu ogrzewania strąconego osadu oraz przemywania osadu. Badania te wykazały, że dodanie 2 i 4 mg Mg^{2+} jako nośnika jest niewystarczające i może być przyczyną niecałkowitego oddzielenia żelaza. Optymalną zawartość nośnika określono na 10 mg (tabl. 3). Nie poprawia

Tablica 3

Wpływ ilości nośnika Mg^{2+} na wyodrębnienie żelaza.

Ilość dodanego Mg^{2+} w mg	Współczynnik wyodrębnienia w %
2	86,0
4	97,5
10	100,5
20	100,0

wyników ogrzewanie strąconego osadu w roztworze do wrzenia, może być ono jednak wskazane ze względu na otrzymanie dogodniejszej, bardziej zwartej postaci osadu. Ogrzewanie powoduje jednak znaczne przedłużenie postępowania, gdyż próbkę należy ostudzić przed wirowaniem. Ustalenie wpływu na wyniki przemywania osadu doprowadziło do wniosku, że już bez przemywania osadu rozcieńczonym roztworem NaOH uzyskuje się oddzielenie cynku odpowiadające współczynnikowi oddzielenia wyższemu niż 25, dzięki czemu wielokrotne przemywanie nie jest konieczne.

Jedną z zasadniczych cech postępowania analitycznego winno być osiągnięcie współczynnika wyodrębniania równego 100%. W celu sprawdzenia całkowitości wyodrębnienia wykonano szereg analiz prób o znanej zawartości żelaza: 30 µg i 100 µg. Na tej podstawie stwierdzono, że średni współczynnik wyodrębnienia jest wyższy od 99%, a błąd standardowy dla obu stężeń jest odpowiednio równy: 3,31% i 1,74% (tabl. 4).

W celu ustalenia wielkości błędu popełnianego na każdym etapie, przeprowadzono szereg doświadczeń kontrolnych prób z zawartością żelaza 100 µg. Całkowity błąd standardowy oznaczenia S_1 jest przy tym stężeniu równy 1,74%. Na to składają się błędy popełniane w czasie trzech czynności, a mianowicie: podczas przygotowywania roztworu próbki cynku w HCl o stałej zawartości żelaza — S_2 , podczas przeróbki chemicznej a więc w czasie strącania osadu, odwirowywania i rozpuszczania — S_3 oraz podczas pomiaru kolorymetrycznego — S_4 . Bezpośrednio zmierzyć można jedynie S_4 przez wielokrotne fotometrowanie tej samej próbki. Jest on równy 0,12%. Błąd S_5 popełniany łącznie podczas pomiaru

Tablica 4. Wyniki oznaczania żelaza w cynku

Nr próbki	Ilość dodanego żelaza w µg	Absorpcja po uwzględnieniu zawartości Fe w ślepej próbce	Ilość wyodrębnionego żelaza w µg	Współczynnik wyodrębnienia w %	Średni współczynnik wyodrębnienia	Błąd standardowy
207	30	0,248	30,0	100,0	99,3%	0,00819
208	30	0,236	28,5	95,1		
209	30	0,258	31,2	104,0		
210	30	0,250	30,2	100,8		
211	30	0,243	29,4	98,0		
156	100	0,546	99,8	99,8	99,9%	0,00959
157	100	0,538	97,3	97,3		
162	100	0,556	100,6	100,6		
163	100	0,563	101,8	101,8		
202	100	0,550	99,4	99,4		
203	100	0,560	101,3	101,3		
204	100	0,542	98,0	98,0		
205	100	0,554	100,2	100,2		
206	100	0,566	102,4	102,4		
						1,74%

kolorymetrycznego i pobierania próbki równy jest 0,43%, a więc obliczając S_2 ze wzoru $S_2 = \sqrt{S_3^2 - S_4^2}$ otrzymuje się $S_2 = 0,41\%$. Analogicznie obliczyć można $S_3 = \sqrt{S_1^2 - S_2^2 - S_4^2} = 1,68\%$. Wyniki te zawiera tablica 5.

Tablica 5

Wielkość błędu standartowego popełnianego podczas poszczególnych czynności (przy zawartości żelaza 100 µg)

Czynność	Błąd standartowy	
	w wartościach absorpcji $\times 10^{-3}$	w %
Pobieranie próbek S_2	2,30	0,41
Przeróbka chemiczna S_3	9,28	1,68
Pomiar kolorymetryczny S_4	0,69	0,12
Błąd całkowity S_1	9,58	1,74

Streszczenie

Opracowano kolorymetryczną metodę oznaczania żelaza w cynku w oparciu o reakcję z kwasem tioglikolowym w ilościach od 0,005 do 0,5 mg, co odpowiada stężeniom 0,001 do 0,1% Fe w przypadku odważki 0,5 g cynku.

Oddzielenie żelaza od cynku przeprowadzono przez współ-

strącenie osadu wodorotlenkiem żelaza z nośnikiem wodorotlenkiem magnezu działając nadmiarem stężonego NaOH.

Zbadano szczegółowo wpływ ilości odczynnika, czasu wykonywania pomiaru kolorymetrycznego oraz sprawdzono stosowność prawa Beera.

W celu znalezienia optymalnych warunków oddzielenia żelaza zbadano wpływ ilości nośnika, ogrzewania roztworu i przemycania osadu.

Całkowity standartowy błąd oznaczenia wynosi 1,74%, przy czym wykazano, że największy błąd popełnia się podczas przeróbki chemicznej mającej na celu oddzielenia nadmiaru cynku.

Otrzymano 8.VII.54

Literatura

- 1) Burmester B. R., J. Biol. Chem. **105**, 189 (1929)
- 2) Chirniside R. C., Pritchard C. F., J. Soc. Glass Techn., **23**, 26 (1939)
- 3) Kemula W., Hulanicki A., Rubel S., Przem. Chem. **11**(34), 102 (1955)
- 4) Leavell G., Ellis N. R., Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) **6**, 46 (1934)
- 5) Lyons E., J. Am. Chem. Soc., **49**, 1916 (1927)
- 6) Mehlig J. P., Shephard M. J. jr., Chemist-Analyst, **35**, 8 (1946)
- 7) Schubert M., J. Am. Chem. Soc., **54**, 4077 (1932)
- 8) Snell F. D., Snell C. T., Colorimetric Methods of Analysis, New York 1951
- 9) Swank W. W., Mellon M. G., Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) **10**, 7, (1938)
- 10) Tompsett S. L., Biochem. J. **28**, 1536 (1934)

Oznaczenie domieszek ołowiu kadmu, cyny i żelaza w cynku

W. Kemula, A. Hulanicki i S. Rubel

546.815.04:546.48.04:546.811.04:546.72.04:545.81/.822:545.33

Opisano analizę zanieczyszczeń w metalicznym cynku. Stosowano metody: kolorymetryczną, polarograficzną i spektrograficzną. Każdy składnik oznaczano dwiema z trzech wymienionych metod. Ołów, kadm i cynę oznaczano polarograficznie i spektrograficznie, żelazo — kolorymetrycznie i polarograficznie. Przedyskutowano dokładność i precyzyjność metod.

Описан анализ загрязнений металлического цинка применением колориметрического, полярографического и спектрографического методов. Каждый компонент определяется двумя из трех вышеупомянутых методов. Свинец, кадмий и олово определялись полярографически и спектрографически, железо-колориметрически и полярографически. Обсуждена правильность и точность методов.

Analysis of impurities in metallic zinc by applying colorimetric, polarographic and spectrographic methods has been described. Each component has been determined by using two of the three mentioned methods. Lead, cadmium and tin have been determined by polarographic and spectrographic, iron — by colorimetric and polarographic methods. The accuracy and precision of these methods have been discussed.

Własności stopów w niektórych przypadkach zależą w znacznym stopniu od zawartości małych ilości pewnych pierwiastków. Z tego powodu wymagania techniczne stawiane surowcom i produktom metalurgicznym powodują konieczność przeprowadzania dokładnej kontroli składu, a tym samym stosowania i opracowywania coraz to lepszych metod analitycznych, odznaczających się wysoką precyzją, szybkością i wykrywalnością, a nadto zużywających do analizy możliwie małe ilości substancji. Stosowane od dawna klasyczne metody chemiczne są szeroko zastępowane przez metody fizykochemiczne, np. spektrochemiczne, polarograficzne i kolorymetryczne, które odznaczają się właśnie tymi cechami. Niestety, wyniki otrzymane tymi metodami często nie są dostatecznie krytycznie opracowywane i publikowane.

Z metod fizykochemicznych duże znaczenie ma metoda spektrograficzna. Poważną trudnością tej metody jest konieczność posiadania wzorców, na podstawie których przeprowadza się analizę porównawczą. Wzorce spektralne powinny być jak najstaranniej przeanalizowane. Jeśli takich wzorców nie ma, można sporządzić wzorce syntetyczne, co jest bardzo kłopotliwe i pracochłonne. Tak jednak właśnie postępowano przy niniejszych badaniach nad oznaczaniem składu cynku metalicznego zawierającego domieszki ołowiu, kadmu i cyny. Ze względu na to, że elektrody węglowe były zanieczyszczone żelazem, postanowiono oznaczać żelazo oddzielną metodą kolorymetryczną. Aby skontrolować wyniki otrzymane meto-

dą spektrograficzną analizę próbek wykonywano równolegle metodą polarograficzną, przy czym z jednej naważki oznaczano żelazo, a z drugiej pozostałe składniki.

Przegląd literatury

Analiza cynku była niejednokrotnie wykonywana spektrograficznie metodą wzbudzenia soli lub tlenków na pomocniczych elektrodach węglowych lub metalowych. Sullivan¹⁾ przygotowywał próbki przez rozpuszczenie metalu w kwasie azotowym, przeprowadzając je następnie w siarczany. Analogicznie sporządza on wzorce. Próbkę wzbudza na elektrodach węglowych w łuku prądu stałego.

Breckpot i Körber²⁾ opracowali metodę analizy cynku na zawartość 14 różnych domieszek w postaci tlenków, a mianowicie Ag, As, Bi, Cd, Cu, Fe, Ge, In, Mg, Ni, Pb, Sb, Sn, Tl, z zastosowaniem sektora wirującego.

Nickelson i Stubbs³⁾ korzystają z próbek otrzymanych z roztworów azotanów przez odparowanie w tygliku kwarcowym i przepaźnię. Jako wewnętrzny standart stosują bizmut i molibden dodawane do roztworu azotanu. Próbkę wzbudzane są w łuku prądu stałego, uzyskana precyzyjność na spektrografie o dużej dyspersji w zakresie stężeń od 0,0001 do 0,007% Pb, Sn, Cd wynosi 7,5%.

Griffith i Kirkbridge⁵⁾ również wykorzystują bizmut jako wewnętrzny standart uzyskując większą precyzję w szerszym

zakresie stężeń przy wzbudzeniu w łuku prądu stałego 16 amp. Szereg autorów proponuje stosowanie nośników spektrograficznych w celu uzyskania większej stabilności wzbudzenia i zwiększenia wykrywalności. Puig i Mortin¹⁴⁾ używają jako nośnika chlorku amonowego. Hasler i Harvey⁶⁾ — węgla otrzymanego z sacharozy. Wzorce i próbki otrzymują oni wkraplając roztwór azotanów na płytkę kwarcową o temp. 350°.

Oznaczanie kolorymetryczne żelaza za pomocą kwasu tioglikolowego charakteryzuje się znacznie większą, w porównaniu do metody rodankowej, trwałością zabarwienia i niezależnością od dodatku nadmiaru odczynnika. Natężenie zabarwienia połączenia żelaza z kwasem tioglikolowym jest niezależne od pH roztworu w granicach od 6 do 12 i stosuje się do prawa Beera w szerokim zakresie stężeń^{11, 16, 18, 19)}.

Znanych jest niewiele polarograficznych metod oznaczania obok siebie Pb, Cd, Sn, Fe i Cu w cynku i jego stopach. Cozzi³⁾ podaje metodę oznaczania minimalnych ilości Cu, Bi, Pb, Cd, Tl i Fe w czystym cynku. Zaleca on rozpuszczanie próbki w kwasie solnym i po utlenieniu cyny do czterowartościowej za pomocą KClO₃ otrzymuje sumę fal cyny i ołowiu. Natomiast z roztworu alkalicznego otrzymuje falę samego ołowiu.

Sinigiaglia¹⁵⁾, Nickelson i Randles¹²⁾, Doliński i Seweryn²⁰⁾ podają metody i warunki analizy czystego cynku i jego stopów z oznaczeniem domieszek Pb, Sn, Cd, Cu i Fe.

Hawkins i Thode⁷⁾ podają metodę oznaczania Cd i Cu w obecności Fe w cynku. Proponują oni rozpuszczenie próbki w kwasie solnym z dodatkiem azotowego. Żelazo redukuje do dwuwartościowego za pomocą NH₂OH.HCl.

Lingane⁸⁾ podaje metodę elektrolitycznego rozdzielania składników (przy stałym potencjale), a następnie ich polarograficznego oznaczania. Ten sam autor⁹⁾ w innej pracy podaje warunki oznaczania żelaza dwu i trójwartościowego w obecności cytrynianów, szczawianów i winianów.

Spektrograficzne oznaczanie ołowiu, kadmu i cyny

Ze względu na brak próbek wzorcowych sporządzono próbki syntetyczne. Jako podstawy użyto cynku o wysokiej czystości, który zawierał jedynie niewielkie ilości ołowiu i kadmu. Cynk rozpuszczano w kwasie azotowym, dodawano w odpowiednich proporcjach roztwory azotanów ołowiu, kadmu cyny i bizmutu stosowanego jako wewnętrzny standart. Roztwory odparowywano w tyglu kwarcowym i prażąc przeprowadzano w tenki. Po ostygnięciu próbkę rozcierano do całkowitej jednorodności. Sporządzone próbki wzorcowe miały skład zmienny w następujących granicach: Sn 0,0010 do 0,0075%, Pb — 0,0010 do 0,0150%, Cd — 0,0010 do 0,0150% oraz ilości żelaza i magnezu od 0,005 do 0,150%, które nie były oznaczane spektrograficznie. Ponadto próbki zawierały bizmut w ilości 0,020%. Próbki analizowane przygotowywano analogicznie.

Wstępne badania wykazały, że przy wzbudzeniu próbek widmo charakteryzuje się znacznym tłem, pochodzącym od cząstek tlenku cynku, rozżarzonych końców elektrod itp. Aby zmniejszyć jego niekorzystny wpływ zastosowano pośrednią przesłonę w układzie dwusoczewkowym oraz elektrody o kształcie podanym na rys. 1. Ponadto szerokość szczeliny dobrano tak, aby przy optymalnym czasie naświetlenia stosunek natężenia linii dla natężenia tła był jak największy. W obliczeniach od łącznego natężenia linii oznaczanego pierwiastka i tła (I_{x+t}) odejmowano natężenie tła (I_t) w stałej odległości od linii. Dla linii wewnątrz standartu zakładano stałość natężenia tła. Posługiwano się następującym wzorem:

$$\frac{I_x}{I_{Bi+t}} = \frac{I_{x+t} - I_t}{I_{Bi+t}}$$

Rys. 1
Kształt
pomocn.
elektrod
węglowych

gdzie I_x jest natężeniem linii analizowanego składnika, a I_{Bi+t} — sumą natężeń linii bizmutu i tła.

W pracy polarograficznej każdą płytke kalibrowano oddzielnie stosując sektor wirujący trójstopniowy, odcinki krzywych zczernienia przesuwano równolegle do otrzymania jednolitej krzywej kalibrowania.

Warunki pracy były następujące:

Spektrograf Hilger Medium E-498.

Szczelina — szerokość 0,025 mm, wysokość 2 mm.

Układ optyczny — dwusoczewkowy z przesłoną.

Płyty fotograficzne — Ilford Ordinary.

Czas naświetlania — 64".

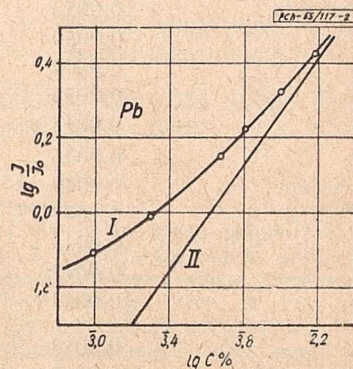
Elektrody pomocnicze węglowe — dolna dodatnia, górna ujemna.

Czas przedpalenia — 32".

Przerwa analityczna — 7,5 mm.

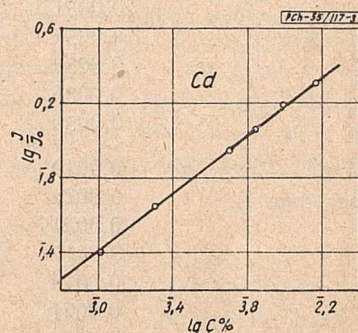
Mikrofotometr — Hilger & Watts.

Na podstawie spektrogramów próbek wzorcowych wykreślono krzywe analityczne we współrzędnych normalnych dla wszystkich trzech oznaczanych pierwiastków (rys. 2, 3, 4).



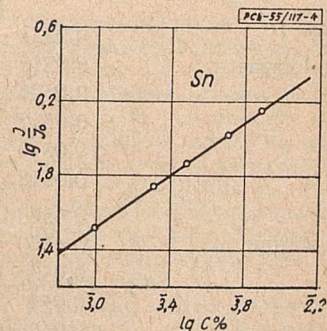
Rys. 2. Krzywa analityczna do oznaczania ołowiu

Krzywa analityczna dla ołowiu wykazywała znaczne odchylenie od prostoliniowego przebiegu (rys. 2 krzywa I) wskutek nieznanej zawartości ołowiu w cynku, z którego sporządzano wzorce. Na podstawie wyników analizy polarograficznej tego



Rys. 3. Krzywa analityczna do oznaczania kadmu

cynku udało się skorygować jej przebieg (krzywa III) przez wprowadzenie poprawki odpowiadającej 0,0019% Pb. Wprowadzenie poprawki jedynie na podstawie wyników analizy spektrograficznej (dyskusja przebiegu i położenia krzywej



Rys. 4. Krzywa analityczna do oznaczania cyny

analitycznej w układzie współrzędnych normalnych lub nie-logarytmicznych) nie doprowadziło do pozytywnych rezultatów ze względu na zbyt mały zakres stężeń, który obejmowały wzorce, w stosunku do zawartości ołowiu w cynku użytym do ich sporządzania. Przebieg krzywej do oznaczania kadmu ze względu na niewielką zawartość jego w cynku (0,0004% — oznaczone polarograficznie) jest prostoliniowy.

Kolorymetryczne oznaczanie żelaza

Przed kolorymetrycznym oznaczaniem żelaza za pomocą

Tablica 1. Zestawienie porównawcze indywidualnych wyników analizy jednej próbki cynku i statystyczna ocena dokładności i precyzjności

	Wyniki indywidualnych pomiarów	Błąd standardowy s	Średnia arytm. i dopuszczalne granice dla $P = 0,95$ $\bar{X} \pm t_{\alpha} s_{\bar{X}}$	Stosunek kwadratów błędów standardowych $T = \frac{s_1^2}{s_2^2}$	Wartość funkcji $t = \frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2)}{s_{\bar{X}}}$
Pb spektrogr.	0,0051 0,0052 0,0050 0,0049 0,0056 0,0048	0,00028 $\pm 5,5\%$	0,00510 $\pm$ 0,00029	1,93	2,20
Pb polarogr.	0,0046 0,0049 0,0047 0,0045 0,0043 0,0053	0,00039 $\pm 8,3\%$	0,00471 $\pm$ 0,00041		
Cd spektrogr.	0,0053 0,0060 0,0055 0,0057 0,0059 0,0054	0,00028 $\pm 5,0\%$	0,00563 $\pm$ 0,00029	1,30	1,15
Cd polarogr.	0,0057 0,0051 0,0057 0,0052 0,0056 0,0050	0,00032 $\pm 5,9\%$	0,00543 $\pm$ 0,00034		
Sn spektrogr.	0,0019 0,0022 0,0021 0,0017 0,0018 0,0021	0,00020 $\pm 10,2\%$	0,00197 $\pm$ 0,00021	1,23	2,70
Sn polarogr.	0,0016 0,0015 0,0017 0,0017 0,0015 0,0020	0,00018 $\pm 11,2\%$	0,00167 $\pm$ 0,00019		
Fe kolorymetr.	0,0521 0,0518 0,0526 0,0522 0,0516 0,0518	0,00115 $\pm 2,21\%$	0,05202 $\pm$ 0,00121	10,92	2,06
Fe polarogr.	0,056 0,056 0,053 0,054 0,062 0,051	0,00378 $\pm 6,8\%$	0,0553 $\pm$ 0,0040		

w ilości 10 mg. Po odwirowaniu osadu i rozpuszczeniu go w kwasie solnym alkaliowano roztwór amoniakiem do pH 9 do 10, dodawano 1 ml 8% roztworu tioglikolanu amonowego i, po dopełnieniu do 25 ml w kolbie miarowej, oznaczono absorpcję przy długości fali 530 mμ.

Wyniki analiz obliczano z krzywej analitycznej wykreślonej na podstawie roztworów wzorcowych, lub posługując się empirycznie wyznaczonym współczynnikiem absorpcji, co jest możliwe dzięki zgodności z prawem Beera w szerokich granicach stężeń. Stosowano następujące warunki pomiarów¹⁰⁾:

Fotokolorymetr — Jouan, Bonet-Maury

Kiuweta — długość 1 lub 2 cm, zależnie od stężenia Fe

Długość fali — 530 mμ
Szerokość wiązki spektralnej — 15 mμ.

Polarograficzne oznaczanie ołowiu, kadmu, cyny i żelaza

W analizie cynku zastosowano metodę polegającą na dodawaniu znanej ilości roztworu soli badanego składnika i pomiarze wzrostu wysokości fali polarograficznej tego składnika. Metoda ta, zwana metodą dokapywania, jest dość długotrwała i kłopotliwa. Wybrano ją jednak z powodu braku czystego cynku do sporządzania wzorców. Jest to metoda dokładna i umożliwia wykrywanie i oznaczanie minimalnych domieszek ołowiu i kadmu zawartych w cynku o najwyższej dostępnej czystości.

Zawartość procentową domieszki w przypadku stałej objętości próbki można obliczyć z następującego wzoru:

$$x = \frac{h_1 \cdot C_A \cdot M \cdot n \cdot 100}{(h_2 - h_1) \cdot a \cdot 1000} \%$$

gdzie h_1 — wysokość pierwotna fali, h_2 — wysokość fali po dokapaniu, n — ilość mililitrów dodanego roztworu, M — molarność dodanego roztworu, a — naważka analizowanego cynku, C_A — ciężar atomowy domieszki.

Pomiary polarograficzne wykonywano w sposób następujący. Próbkę roztworu cynku badanego rozcieńczono wodą 2-krotnie destylowaną. Otrzymana fala odpowiada stężeniu domieszki badanego cynku. Do drugiej takiej samej próbki dodawano ponadto roztworu soli oznaczanego składnika o znanym stężeniu. Łączna objętość roztworu powinna być taka jak poprzednio. Do trzeciej próbki dodawano tegoż roztworu jednak w ilości nieco większej niż do drugiej, dzięki czemu w podanym wzorze ulegała zmianie tylko wartość n . Postępowanie to jest kłopotliwe ze względu na konieczność

kwasu tioglikolowego konieczne jest usunięcie ołowiu oraz nadmiaru cynku. W tym celu zastosowano metodę rozdzielania polegającą na strąceniu wodorotlenku żelaza i jednoczesnym rozpuszczeniu amfoterycznych wodorotlenków w nadmiarze stężonego ługu sodowego¹⁾. Ze względu na bardzo niewielkie ilości osadu okazało się konieczne współstrącanie osadu wraz z wodorotlenkiem magnezowym dodawanym jako nośnik

przestrzegania wielkiej dokładności przy dodawaniu roztworu soli i jest długotrwałe ze względu na konieczność wodorowania każdej próbki przed pomiarem.

Do kilku próbek stosowano metodę wykreślenia krzywej analitycznej oraz porównywania wysokości fal domieszek w próbkach analizowanych i wzorcowych. Otrzymane wyniki były zadowalająco zgodne.

Obecność w cynku obok siebie takich domieszek jak cyna i ołów lub miedź i żelazo komplikuje analizę ze względu na pokrywanie się fal, spowodowane bardzo małymi różnicami potencjałów półfali. W analizie cynku zastosowano następujące sposoby oznaczenia tych składników obok siebie: 1) Usuwano cynę przez przeprowadzenie jej w lotny chlorek cynowy. 2) Dodawano czynnika kompleksotwórczego powodującego związanie jednego z jonów w kompleks, którego potencjał redukcji jest przesunięty w porównaniu z potencjałem redukcji wolnego jonu. W tym celu wiązano żelazo w kompleks cytrynianowy.

Przy wykonywaniu analizy stosowano następujące warunki techniczne:

Polarograf — Zbrojovka Brno typ Heyrowskiego, model V-301.

Galwanometr zwierciadłowy o czułości $6 \cdot 10^{-9}$, typ Z-106.

Wysokość zbiornika rtęci 546 mm.

Wydajność kapilary $m = 4,86$ mg Hg/sek.

Naczynka typu Novaka oraz zlewkowe przystosowane do wodorowania roztworu.

Wodór z generatora wodoru typ Bayerle-Tamale z dwiema płuczkami.

Z powodu trudności oznaczania wszystkich domieszek cynku obok siebie z jednego roztworu, sporządzono dwa roztwory podstawowe. Jeden z nich otrzymywano przez rozpuszczenie około 10 g metalu w kwasie solnym. Przez dodanie chlorku potasowego utleniano cynę do Sn^{4+} , a po dopełnieniu do określonej objętości roztwór dzielono na dwie połowy. Jedną z nich odparowywano do sucha usuwając w ten sposób lotny SnCl_4 , a po rozcieńczeniu oznaczano Cd i Pb. W drugiej części roztworu oznaczano sumę zawartości ołowiu i cyny obliczając zawartość cyny z różnicy. W obu tych próbkach elektrolitem podstawowym był chlorek cynkowy.

Drugą próbkę cynku rozpuszczano w kwasie azotowym. Po dodaniu 50% roztworu cytrynianu sodowego zobojętniano roztwór do pH 4÷5 za pomocą Na_2CO_3 i oznaczano żelazo.

Elektrolitem podstawowym był cytrynian sodowy.

Porównanie metod analitycznych

Porównanie wyników otrzymanych trzema różnymi metodami analitycznymi pozwala na wyciągnięcie wniosków odnośnie przydatności i zalet każdej z nich.

Spektrograficzne oznaczanie jest niewątpliwie najbardziej wskazane wówczas, gdy dysponuje się próbkami wzorcowymi pozwalającymi na wykonanie analizy bez chemicznej przeróbki próbek. Znaczną trudnością przyrządzania wzorców jest otrzymanie składników w stanie odpowiednio wysokiej czystości. Posługując się próbkami sproszkowanymi można sporządzać wzorce syntetyczne, czas postępowania jest jednak wówczas znacznie dłuższy, a oznaczenie bardziej skomplikowane.

Oznaczenie kolorymetryczne jest dogodne i szybkie, zwłaszcza w przypadku żelaza. Największą trudność sprawia chemiczne oddzielenie przeszkadzających składników. Jeśli uda się pokonać te trudności, oznaczenia kolorymetryczne mogą być przeprowadzane z dużą szybkością i precyznością, zwłaszcza gdy nie występują odstępstwa od prawa Beera.

Oznaczanie metodą polarograficzną charakteryzuje się koniecznością stosowania dość dużych próbek w porównaniu z innymi wymienionymi metodami, gdy stężenia domieszek są niewielkie.

Czas wykonywania analizy jest stosunkowo długi, natomiast możliwe jest oznaczanie zawartości składników, dla których sporządzenie próbek wzorcowych z czystych substancji jest niemożliwe. Do seryjnych analiz najprostsze wydaje się stosowanie metody krzywej analitycznej jako najszybszej i najprostszej.

Do porównania precyzyjności i dokładności obu metod ^{4, 8)}

obliczono błąd standardowy $s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ dla

każdego oznaczenia i dla każdej metody. Wyrażono go w jednostkach stężenia — jako błąd bezwzględny i w pro-

Tablica 2. Zestawienie porównawcze wyników pięciu próbek analizowanych różnymi metodami (każdy wynik jest średnią przynajmniej trzech pomiarów)

	1	2	3	4	5
Pb — spektrograficznie	0,0014	0,0025	0,0032	0,0051	0,0061
Pb — polarograficznie	0,0015	0,0025	0,0033	0,0047	0,0061
Cd — spektrograficznie	0,0009	0,0018	0,0028	0,0056	0,0101
Cd — polarograficznie	0,0008	0,0020	0,0028	0,0054	0,0112
Sn — spektrograficznie	—	0,0006	0,0016	0,0020	0,0045
Sn — polarograficznie	—	0,0004	0,0019	0,0017	...
Fe — kolorymetrycznie	0,0026	0,0068	0,020	0,052	0,075
Fe — polarograficznie	0,0032	0,0074	0,017	0,055	0,075

centach jako błąd względny w stosunku do całkowitej zawartości oznaczanego składnika. Wartości błędu standardowego podane są w tablicy 1, rubr. 3. Wahają się one w granicach od 5 do 12%, za wyjątkiem kolorymetrycznego oznaczania żelaza, gdzie błąd standardowy wynosi 2,21%. W celu statystycznego potwierdzenia, czy rozbieżność precyzji obu metod jest przypadkowa (wywołana niewielką liczbą pomiarów) oraz czy zachodzą istotne różnice między nimi, obliczono stosunek kwadratów błędów standardowych (stosunek wariancji obu metod) $T = s_1^2/s_2^2$. Wartość tego stosunku nie powinna przekraczać 5,05, jeśli różnice błędów standardowych były tylko przypadkowe (z prawdopodobieństwem 0,95). Wartość T przewyższa 5,05 tylko w przypadku oznaczania żelaza, co świadczy o istotnej różnicy precyzyjności metod, a jednocześnie o wyższości oznaczania kolorymetrycznego.

Na podstawie serii pomiarów (dla próbek podanych w tablicy 1 — sześciu pomiarów) wyznaczono dla poszczególnych metod i oznaczeń średnie arytmetyczne $\bar{x} = (x_1 + x_2 + \dots + x_n)/n$ oraz granice zakresu $\bar{x} = t_\alpha s_{\bar{x}}$, w którym zawarta być może wartość średniej; t_α — jest odczytane z tablic dla prawdopodobieństwa 0,95; $s_{\bar{x}}$ — błąd standardowy średniej arytmetycznej

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$$

Obliczenie wartości $t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{s_{\bar{x}}}$, gdzie $\bar{x}_1$ i $\bar{x}_2$ są to

średnie arytmetyczne dwóch serii pomiarów wykonanych różnymi metodami, a $s_{\bar{x}}$ — błąd standardowy dla obu serii obliczony według wzoru:

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum (x_{1i} - \bar{x}_1)^2 + \sum (x_{2j} - \bar{x}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)$$

pozwała na stwierdzenie, czy rozbieżność wyników (średnich arytmetycznych) jest wynikiem przypadkowych odchyleń niezależnych stosunkowo serii pomiarów, czy też wywołana jest istnieniem różnych systematycznych błędów w obu metodach. W podanym wzorze x_{1i} oraz x_{2j} są to indywidualne pomiary obu serii n_1 i n_2 są to liczby pomiarów w tych seriach. Na podstawie porównania otrzymanych liczb z wartościami funkcji t w tablicach (2,23 dla prawdopodobieństwa 0,95) można stwierdzić, że w oznaczaniu ołowiu, kadmu i żelaza nie występują różne błędy systematyczne, zaś przy oznaczaniu cyny istnieje możliwość występowania istotnych przyczyn powodujących różnice średnich arytmetycznych.

Jakościowo zbliżone wnioski wyciągnąć można na podstawie analizy próbek o innych stężeniach. W przypadku mniejszych zawartości domieszek rozbieżność wyników w wartościach względnego błędu standardowego jest nieco większa. Otrzymano 8.VII.54

Literatura

1. Bischof E., Gener G., *Metall u. Erz*, **5/6**, 57 (1944)
2. Breckpot R., Körber W., *Ann. Soc. Sci. Brux. (B)*, **56**, 384 (1936)
3. Cozzi D., *Ann Chim. applicata*, **31**, 65 (1942)
4. Dlin A. M., *Matematicheskaja statistika w tiechnike*, Moskwa 1951

5. Griffith L., Kirkbridge I. N., *Soc. Chem. Ind.*, **65**, 39 (1946)
6. Hasler M. F., Harvey C. E., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **13**, 540 (1941)
7. Hawkins R. C., Thode H. G., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **16**, 71 (1944)
8. Komar N. P., *Ž. anal. Chim.*, **7**, 325 (1952)
9. Lingane J. J., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **18**, 429 (1946)
10. Lingane J. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2448 (1946)
11. Lyons E., *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1916 (1927)
12. Nickelson A. S., Randles J. E. B., *Polarographic and Spectrographic Analysis of High Purity Zinc and Zinc Alloys for Die Casting*, London 1945
13. Nickelson A. S., Stubbs A. L., *Polarographic and Spectrographic Analysis of High Purity Zinc and Zinc Alloys for Die Casting*, London 1945
14. Puig A. C., Martin L. J., *Ann. fis. y quim. (Madrid)*, **42**, 1053 (1946)
15. Sinigaglia F., *Metallwaren. Industr. Galvanotechnik*, **40**, 308 (1942)
16. Snell F. D., Snell C. T., *Colorimetric Methods of Analysis*, New York 1951.
17. Sullivan H. M., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **8**, 382 (1936)
18. Swank H. W., Mellon M. G., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **10**, 7 (1938)
19. Kemula W., Hulanicki A., Rubel S., *Przem. Chem.*, **11**(34), 99 (1955)
20. Doliński Z., Seweryn Z., *Prace InO*, 101 (1953)

Sesja naukowa Polskiej Akademii Nauk poświęcona pamięci Marii Skłodowskiej-Curie

A. Dorabalska

Politechnika Łódzka

W dniach 6—8 października 1954 r. odbyły się w Warszawie uroczystości ku czci Marii Skłodowskiej-Curie w związku z przypadającą 4 lipca 1954 r. dwudziestą rocznicą śmierci uczzonej. Polska Akademia Nauk zorganizowała dwudniową Sesję naukową. W ramach Sesji nastąpiło otwarcie „Domu Pracownika Nauki im. Marii Skłodowskiej-Curie” w miejscu urodzenia uczzonej na ul. Freta 16 oraz Wystawy, gromadzącej materiały z życia i pracy małżonków Curie. Sesja naukowa Akademii rozszerzona została w trzecim dniu uroczystości przez Sesję Instytutu Fizyki PAN z referatami naukowymi gości zagranicznych i fizyków polskich. Uroczystości przewodniczył prezes Polskiej Akademii Nauk — prof. Dr J. Dembowski, a obradom w Instytucie Fizyki — prof. Dr L. Infeld.

W Sesji wzięli udział liczni goście zagraniczni. Przybyła z Paryża córka uczzonej — prof. Dr Irena Joliot-Curie z synem Piotrem. Medycynę francuską reprezentował prof. Dr A. Lacassagne — długoletni pracownik Paryskiego Instytutu Radowego. Imieniem kobiet francuskich pięknie przemówiła P. E. Cotton — przyjaciółka rodziny Curie, przewodnicząca Światowej Demokratycznej Federacji Kobiet. W delegacji radzieckiej przybyli akademik prof. K. Czmutow i radiogeolog W. Baranow, w chińskiej — prof. Chao-Chung-yao i prof. Kuo-Ting-chang. Uczonych węgierskich reprezentował członek Węgierskiej Akademii Nauk — prof. S. Szalany, belgijskich — prof. M. Cosyns i prof. L. Rosenfeld. Z grona najbliższych uczniów Marii Curie przybyła z Norwegii Dr Ellen Gleditsch — profesor Uniwersytetu w Oslo i z Czechosłowacji — Dr Franciszek Běhounek.

Na jednym z posiedzeń Sesji odbyło się uroczyste wręczenie Irenie Joliot-Curie dyplomów członkowskich Polskiej Akademii Nauk dla niej i męża — Fryderyka Joliot-Curie. Ponadto Irena Joliot-Curie została udekorowana orderem „Sztandaru Pracy” I klasy.

* * *

Istotna treść Sesji sprowadzała się: 1) do odtworzenia tła historycznego i istoty odkryć Marii Skłodowskiej-Curie, 2) do obrad na temat znaczenia prac Marii Curie dla medycyny i 3) do rzucenia kilku ważnych w dziedzinie nauki o promieniotwórczości zagadnień wysuniętych przez gości zagranicznych lub przez fizyków polskich.

Życie i dzieło Marii Skłodowskiej-Curie odtworzyła przed oczami obecnych prof. Irena Joliot-Curie — córka uczzonej, a równocześnie jej asystentka, towarzysząca pracy laboratoryjnej i uczennica od pierwszych, dziecięcych jeszcze prób myśli do dnia odkrycia promieniotwórczości sztucznej. Prelegentka podkreśliła specjalnie, że zasługi Marii Skłodowskiej-Curie nie ograniczają się bynajmniej do samego faktu odkrycia promieniotwórczości. Owocem jej pracy jest stworzenie ośrodka badań i nadanie kierunku rozwojowego całej gałęzi wiedzy. „Odkrycie polonu i radu — mówi prelegentka — było dokonane w przeciągu roku i najdonioślejsze zdobycze, zapo-

wiadające początek promieniotwórczości jako nowej gałęzi wiedzy osiągnięto zaledwie w ciągu kilku lat. Dzieło Marii Curie nie ograniczyło się do tego krótkiego okresu; rozciąga się ono na długie lata uporczywej pracy, której świat zawdzięcza nie tylko postęp nauki, ale stworzenie wielkiego ośrodka pracy badawczej gromadzącego licznych uczniów. Tradycja naukowa stworzona we Francji przez Marię Curie pozwoliła rozwinąć tam Szkołę badawczą i dała owoce w wielu laboratoriach zagranicznych”.

Obraz sławnej Matki zarysowany przez sławną Córkę przesunął przed oczami uczestników Sesji cichą postać Marii Skłodowskiej-Curie, wielką w swej ekstazie pracy, pełną wiary w człowieka i w piękno nauki.

* * *

W części drugiej Sesji, obejmującej obrady na temat znaczenia odkrycia promieniotwórczości dla medycyny, ogólny referat syntetyczny wygłosił Dr F. Łukaszczyk, dyrektor Warszawskiego Instytutu Onkologii im. M. Skłodowskiej-Curie. Prelegent przedstawił historię powstania i drogę rozwojową radiobiologii tj. nauki o oddziaływaniu promieni na tkanki żywe. Z tej dziedziny wyrosła radioterapia, która już dziś przestała być metodą leczenia opartą wyłącznie na empirii. Wspomagana przez fizjologię i fizjopatologię, radioterapia zna już dzisiaj promieniotwórczość różnych rodzajów tkanek, zależną od stadium życia komórki i od stopnia ich zróżnicowania morfologicznego.

Rozwinięciem referatu dyr. Łukaszczyka był wykład prof. Dr A. Lacassagne. Prelegent przedstawił powstanie i rozwój badań radiobiologicznych we Francji i najważniejsze zagadnienia z zakresu radioterapii oraz curieterapii zewnętrznej i wewnętrznej. Nowe perspektywy rozwoju radiobiologii i curieterapii wewnętrznej otworzyło w r. 1934 odkrycie promieniotwórczości sztucznej, gdyż pozwoliło wprowadzać jako wskaźniki do żywych organizmów izotopy promieniotwórcze najważniejszych pierwiastków.

W dyskusji nad obu referatami podkreślono znaczenie odkrycia promieniotwórczości w dziedzinie histopatologii i w chirurgii w leczeniu pooperacyjnym.

* * *

Trzeci dział prac Sesji wysunął na czoło radiogeologię, jako jedną z dziedzin wiedzy zrodzonych z nauki o promieniotwórczości.

Reprezentant nauki radzieckiej prof. Dr W. Baranow podał zarys rozwoju radiogeologii w ZSRR. Twórcą tego działu w Rosji jeszcze w r. 1910 był geochemik światowej sławy, uczeń Marii Curie prof. W. Wernadski. W odróżnieniu od innych instytutów tego typu, zorganizowany przez niego Instytut Radowy Rosyjskiej Akademii Nauk obok działu fizykochemicznego posiadał także geochemiczny. Tam to wysunięte zostały podstawowe problemy radiogeologii: 1) poznanie rozmieszczenia pierwiastków promieniotwórczych, 2) oznaczanie wieku minerałów i ziemi, 3) poznanie składu izotopowego złóż, jako następstwa przemian promieniotwórczych.

Prelegent zatrzymał się dłużej na zagadnieniu bilansu energii cieplnej kuli ziemskiej z uwzględnieniem zawartości i roz-

mieszczenia wszystkich naturalnych pierwiastków promieniotwórczych.

W dziedzinie oznaczania wieku geologicznego ziemi istnieje szereg metod, jak ołowiowa, helowa, argonowa, radowa oraz metoda oznaczania składu izotopowego ołowiu lub uranu. Wszystkie one oparte są na badaniu czasu określonych przemian promieniotwórczych, prowadzących do nagromadzenia oznaczonej ilości produktu. Metody te prowadzą zgodnie do wniosku, że wiek kory ziemskiej jest bliski 5 miliardom lat.

Temat postawiony przez Dr. B a r a n o w a podjęła dalej prof. I. J o l i o t - C u r i e na Sesji w Instytucie Fizyki. Uczona omówiła zagadnienie pod kątem widzenia odpowiedzi na pytanie, co wnosi promieniotwórczość do poznania świata?

Nauka ta pozwoliła poznać budowę pierwiastków chemicznych, stworzyła fizykę i chemię jądrową, wyzwoliła energię atomową. Chemia jądrowa otworzyła drogę poznania warunków, w jakich mogły się wytworzyć różne rodzaje atomów i jakim przemianom mogły ulegać w przyrodzie. Stąd wynika poznanie procesów jądrowych jako źródła energii słonecznej i gwiazd. Stąd też wynika możliwość oznaczania wieku ziemi i różnych pokładów geologicznych. Już w r. 1902 P i o t r C u r i e wskazał na możliwość zastosowania substancji promieniotwórczych jako wzorców czasu.

Zespół licznych badań doprowadził do wniosku, że materia kuli ziemskiej o dzisiejszym składzie powstała około 5 miliardów lat temu.

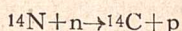
* * *

Drugim tematem, omawianym na Sesji w Instytucie Fizyki i podjętym przez gościa zagranicznego prof. L. R o s e n f e l d a były modele jądrowe. Zagadnienie budowy jądra atomowego jest dziś jeszcze nie rozwiązane. Najbardziej rozpowszechniony i najlepiej tłumaczący zjawiska pękania jest model kropelowy. Obok niego wysuwany też jest model powłokowy, zdolny lepiej wytłumaczyć własności stanu podstawowego jąder. A a g e B o h r wysunął ostatnio trzecią kompromisową koncepcję przyjmującą, jak w modelu powłokowym, istnienie indywidualnych stanów nukleonowych obok drgań ruchu kolektywnego jądra, jak w modelu kropelowym. Prof. R o s e n f e l d ze swej strony sugeruje model jądra złożonego z cząstek α , pozwalających rozpatrywać stan wzbudzonego jądra jako zespół drgań i rotacji określonej siatki cząstek α .

* * *

Z grona uczonych zagranicznych zapowiedział swe przybycie na Sesję prof. E. B r o d a z Wiednia. Nie mogąc przybyć osobiście, nadesłał tekst referatu o „Nowych pracach nad otrzymywaniem i zastosowaniem promieniotwórczych związków węgla”.

Izotop węgla o masie atomowej 14 jest jednym z najbardziej interesujących sztucznych izotopów promieniotwórczych. Otrzymuje się z azotu w reakcji jądrowej z neutronami.



Długi okres półtrwania ($T = 5568$ lat) pozwala stosować radiowęgiel do licznych celów.

Wstęp do badań w tej dziedzinie stanowi radiosynteza, przez którą rozumiemy syntezę związku zawierającego w cząsteczce atom promieniotwórczy. Najważniejszym surowcem w syntezie związków radiowęgla jest CO_2 , pochodzący z reaktora atomowego i akumulowany w postaci BaCO_3 . Czystość izotopowa handlowego CO_2 nie przekracza 10%, dla większości celów jest jednak wystarczająca. W pracowni wiedeńskiej wykonane zostały w celach biochemicznych dwie radiosyntezy. Pierwsza z nich dotyczyła złotego barwnika masła o wzorze ogólnym $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, będącego czynnikiem rakotwórczym. W syntezie drugiej otrzymano znaczony glukozyd koniferinę ważny składnik ligniny i stwierdzono, że jest on asymilowany przez roślinę wzrastającą.

W procesie radiosyntezy na szczególną uwagę zasługuje zjawisko tzw. radioizomerii. Radioizomeria polega na tym, że atom promieniotwórczy może zajmować różne położenia w cząsteczce. Liczba możliwych radioizomerów rośnie szybko wraz z komplikowaniem się budowy cząsteczki. Kwas octowy ma ich cztery, benzen już 13, a toluen aż 99. Radioizomery zachowują się w sposób różny w reakcjach prowadzących do rozrywania cząsteczek. Gdy więc w wyniku radiosyntezy atom znaczony został wprowadzony w miejsce określone, pozwala on nam następnie śledzić łatwo bieg procesu. Zjawie-

skiem utrudniającym niekiedy pracę jest możliwość przemieszczania się atomów w cząsteczce. W każdym przypadku musi to być eksperymentalnie zbadane.

W zakresie radiosyntezy istnieją trzy metody, które nie mają odpowiedników w zwykłej chemii. Są to metody wymiany izotopowej, naświetlania i odrzutu.

Pierwsza polega na znanym w radiochemii zjawisku ustalania się w każdym układzie równowagi pomiędzy odmianami izotopowymi każdego pierwiastka. Jeżeli taka wymiana izotopowa zachodzi bardzo łatwo, to i „znaczenie” cząsteczki jest w ogóle niecelowe. Na przykład wodór grupy alkoholowej wymienia się bardzo szybko z wodorem wody. Często jednak wymiana jest ograniczona przez określone warunki np. uzależniona od obecności katalizatorów. Można wówczas wprowadzić atom znaczony na drodze wymiany katalitycznej, a w innych reakcjach układ będzie trwały.

Metoda naświetlania, jako druga z wymienionych, polega na łatwości chwytania neutronów przez wiele pierwiastków. W rezultacie można otrzymać cząsteczki promieniotwórcze drogą naświetlania związku neutronami powolnymi.

Trzecia wreszcie metoda wynika z podstawowego w radiochemii efektu Szilarda, polegającego na tym, że atom chwytający neutron zrywa w odrzucie więź cząsteczkową i staje się zdolny do reakcji wtórnych. Produkty takich wtórnych reakcji, zawierające atom promieniotwórczy, można oddzielić przez destylację lub chromatografię.

W laboratorium prof. B r o d y w Wiedniu specjalnie opracowywane jest zagadnienie biosyntezy, a więc syntezy cząsteczek promieniotwórczych pod wpływem organizmów żywych. Przedmiotem badań był wirus choroby mozaikowej tytoniu, umieszczony w środowisku promieniotwórczym. Badano też biosyntezę cukrów w tkankach roślinnych.

Referat prof. B r o d y we wniosku ogólnym prowadzi do jednego więcej potwierdzenia niezmierniej doniosłości odkrycia metody wskaźników promieniotwórczych i zastosowania jej w chemii.

* * *

Względy zrozumiałej gościnności sprawiły, że fizycy polscy wygłosili tylko dwa referaty podejmując zagadnienie elementarnych cząstek materii. Temat ten genetycznie jest związany z nauką o promieniotwórczości w tym sensie, że odkrycie Marii Skłodowskiej-Curie otworzyło drogę do poznania budowy materii. W dzisiejszym stanie wiedzy elementy budowy atomu tj. nukleony i elektrony ujemne znane są z dostateczną dokładnością. Natomiast wciąż jeszcze nauka wykrywa w promieniach kosmicznych cząstki, zaliczane do elementarnych, trwające drobne ułamki sekundy i dalekie jeszcze od zupełnego poznania. Zagadnienie klasyfikacji tych cząstek oraz roli, jaką w tej dziedzinie odgrywa promieniowanie kosmiczne omówił prof. M. D a n y s z.

Proponowana przez fizyków klasyfikacja dzieli cząstki elementarne w sposób następujący: 1) Hyperony są to cząstki o masach większych od neutronu a mniejszych od deuteronu. Oznaczane są symbolem ogólnym Y , mogą być dodatnie, ujemne i obojętne. 2) Nukleony, a więc proton i neutron. 3) Mezony ciężkie o masach około 1000 mas elektronowych, oznaczane ogólnym symbolem K . Bywają również dodatnie, ujemne i obojętne. 4) Mezony lekkie, historycznie najwcześniej poznane jako mezony μ i π o masach 207 i około 270 mas elektronowych. Oznaczane są ogólnym symbolem L , bywają dodatnie i ujemne, a π również obojętne. 5) Najlżejsze cząstki będą to elementarne elektrony ujemny i dodatni i wreszcie neutrino.

Na szczególną uwagę zasługują hyperony. Są one przedmiotem badań Warszawskiego Instytutu Fizyki PAN. Najlżejsze z nich tzw. hyperony Λ^0 obojętne mogą odgrywać w jądrach rolę elementarnej cegiełki analogicznie do protonów i neutronów. Są one przeto szczególnie interesujące, gdyż mogą poważnie rozszerzyć nasze wiadomości z zakresu budowy jąder atomowych.

Zagadnienie systematyzacji cząstek elementarnych rozwinął od strony teoretycznej prof. J. R a y s k i. Na tle przeglądu teorii starających się wytłumaczyć istnienie rodzin cząstek elementarnych, prelegent zarysował własną modyfikację teorii Y u k a w y. Nowa ta próba teoretyczna pozwala przewidzieć istnienie mezonów i hyperonów jądrowo aktywnych o masach wyższych. Doświadczenie w pewnym zakresie potwierdza te przewidywania.

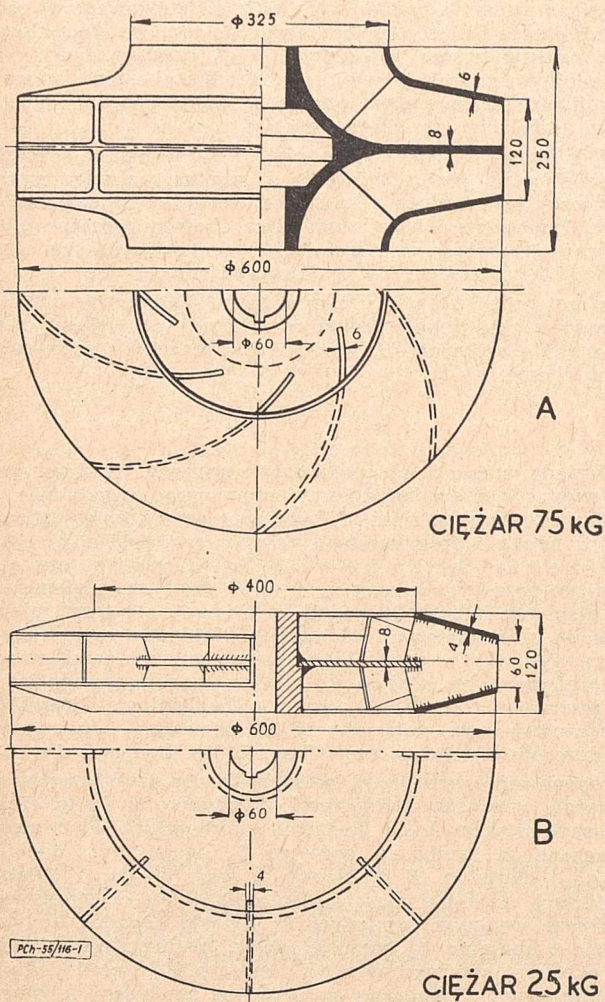
W dziedzinie cząstek elementarnych fizyka polska wykazała na Sesji swoją działalność twórczą.

Lekkie wirniki mieszadeł turbinowych

W jednym z zakładów chemicznych zastosowano ostatnio wirniki lane z brązu fosforowego do mieszania cieczy w mieszalnikach o średnicy 1800 mm przy ilości obrotów 120 na minutę.

Przyczyną użycia brązu fosforowego były wysokie wymagania odnośnie czystości produktu oraz chęć ułatwienia wykonania odlewów.

Wirniki, wykonane według wymiarów podanych na szkicu A, nie zdały egzaminu już w czasie próbnego ruchu z po-



wodu niedostatecznie dokładnego ich wykonania. Dostarczone w stanie prawie surowym, z obrobionymi jedynie krawędziami zewnętrznymi oraz otworami w piastach, powodowały znaczne „bicie” wałów mieszadeł. Nalutowanie kawałków blach mosiężnych w celu statycznego wyważenia wirników poprawiło nieco sytuację, jednakże nie w dostatecznym stopniu.

Przy dużym ciężarze silnika (ok. 75 kG) i znacznej jego średnicy (600 mm) nawet minimalne odchylenie środka ciężkości mas wirujących od geometrycznej osi wirnika powodowało silne wahania końca wału mieszadła i wywoływało niebezpieczne drgania całego mieszalnika.

Brak urządzeń specjalnych do statycznego i dynamicznego wyważenia wirników, oraz konieczność uruchomienia instalacji w oznaczonym terminie zmuszał do szybkiego wykonania nowych wirników własnymi siłami, tzn., w warsztacie remontowym zakładu.

W oparciu o resortową normę MPChem znak RN-52/Ch-A2-0044 wykonano w krótkim czasie nowe wirniki wg wymiarów podanych na szkicu B, całkowicie spawane systemem „Arcatom” z blach kwasoodpornych. Wirniki te pracują bez zarzutu, bez jakichkolwiek drgań i dają doskonałe mieszanie zawartości mieszalników.

Zaletą tego typu wirników jest:

mały ciężar — ok. 25 kG,

dowolny kierunek obrotu,

ogromna prostota wykonania,

łatwość zrównoważenia.

Po obtoczeniu części okrągłych (piasty i przepony) oraz po dokładnym rozstawieniu łopatek wykonanych z blach o jednakowej grubości, wyważenie wirnika zależy tylko od równomiernego nałożenia spoin. Spoiny łączące piastę z przeponą mogą być po wykonaniu — wobec łatwego do nich dostępu — obtoczone na tokarni. Wskazane jest, aby spoiny wzdłużne blach stożkowych zostały symetrycznie rozstawione na obwodzie wirnika.

Wirniki przeznaczone do pracy w ośrodkach agresywnych powinny być po spawaniu poddane obróbce termicznej (wyżarzeniu).

Wymieniona norma resortowa RN-52/Ch-A2-0044 podaje szczegółowe wymiary wszystkich części spawanych wirników mieszadeł turbinowych o średnicach: 300, 400, 500 i 600 mm, stosowanych do aparatów o średnicach od 1000 do 2000 mm przy ilości obrotów od 350 do 100 na minutę.

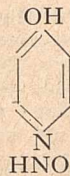
r. dz.

Spostrzeżenia dotyczące uczuleń na 4-hydroksypirydynę i niektóre jej pochodne

H. Bojarska-Dahlig
Instytut Farmaceutyczny w Warszawie,
Zakład Syntezy I.

W dotychczasowej literaturze, zarówno chemicznej jak i medycznej, nie napotkano zanotowanego przypadku uczuleń na 4-hydroksypirydynę i jej pochodne.

W czasie prac nad związkami tego typu prowadzonymi w Zakładzie Syntezy I Instytutu Farmaceutycznego od r. 1951 zauważono, iż u niektórych pracowników stykających się przez dłuższy czas (okres ok. 2 lat) z substancjami tego rodzaju jak azotan 4-hydroksypirydyny, 4-hydroksypirydyna, 3-nitro-4-hydroksypirydyna oraz zbliżone chlorowcopochodne występuje uczulenie objawiające się początkowo obrzękiem rąk połączonych ze swędzącą wysypką. W tym stadium objawy szybko znikają po podaniu Allerganu A (antistyny), przy czym naskórek ulega zrogowaceniu i złuszczeniu.



U specjalnie wrażliwych osobników konieczne jest przerwanie pracy z wyżej wymienionymi związkami, gdyż w przeciwnym przypadku wysypka może ulec rozprzestrzenieniu na całe ciało.

Ze względu na to, iż azotan 4-hydroksypirydyny (4-pirydonu) jest ważnym półproduktem przemysłowym w syntezie preparatów cieniujących do rentgenodiagnostyki (1), zagadnienie zaobserwowanych uczuleń powinno stać się przedmiotem zainteresowania specjalistów chorób zawodowych w przemyśle chemicznym.

Literatura

- 1) Bojarska-Dahlig H., *Przem. Chem.* **10(33)**, 266, (1954).
(Bojarska-Dahlig)

I. CHEMIA FIZYCZNA, ELEKTROCHEMIA, KATALIZA

36 G 545.844 25 — 2,55

Neugebauer W., Schafer M.: **Rozdział kationów przez fizyczną adsorpcję na kolumnie z tlenkiem glinu**, „Kationentrennung durch physikalische Adsorption in der Aluminiumoxydsäure”. Z. anorg. Chemie, t. 274, Nr 4—5, grudz. 53, s. 281; B5, 8 str., 15 wyk., 11 poz. bibl. — Rozdzielenie jest analogiczne do procesu chromatograficznego dla związków organicznych. Rozdzielono następujące kationy, które nie reagują z wypełnieniem kolumny: Na(K, Na) Rb, Mn(Cd, K) Cd, Na(Mn) Cd, Ni(Mn, Hg)Ni. Ostrość rozdzielania sprawdzono przez pomiar przewodności elektrycznej.

37 W 661.722.22:66.093.47 25 — 2,55

Mace C. V., Bonilla C. F. (The Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland): **Konwersja etylenu do etanolu. Bezpośrednie katalityczne uwodnienie etylenu w fazie parowej**. „The conversion of ethylene to ethanol. The direct catalytic hydration on ethylene in the vapor phase”. Chem. Engng. Progr., t. 50, Nr 8, sierp. 54, s. 385; A4, 11 str., 2 rys., 9 wyk., 7 tabl., 20 poz. bibl. — Konwersję etylenu do etanolu w obecności pary wodnej prowadzono na różnych katalizatorach, zmieniając temp., ciśnienie i przepływ. Najlepsze rezultaty, nadające się do wykorzystania na skalę przemysłową (wydajność 7,8% = 50% w warunkach równowagi); otrzymano na katalizatorze $\text{WO}_3\text{—SiO}_2$ w temp. 305°C, pod ciśnieniem 136 atm., przy przepływie objętościowym 1500 l/h i stosunku molowym $\text{C}_2\text{H}_4:\text{H}_2\text{O}=1:1$. W temp. 425° aktywność katalizatora gwałtownie spada. Opisano stosowaną aparaturę, stronę analityczną i technikę doświadczalną. Przedyskutowano teoretyczną stronę procesu.

38 W 547.596.7:547.598.5/599:542.952.1:542.973 25 — 2,55

Rudakow G. A., Chomienko Z. S., Szestajewa M.M. (Centr. Nauczno-Issled. Lesochim. Inst.): **O mechanizmie heterogenicznej katalitycznej izomeryzacji węglowodorów na kwaśnych katalizatorach. 1.** „O mechanizmie gietierogienno katalitycznej izomeryzacji węglowodorów na kislých katalizatorach 1”. Z. obszcz. Chim., t. 24, Nr 3, marz. 54, s. 549; B5, 8,5 str., 8 rys., 2 tabl., 17 poz. bibl. — Jakkolwiek pinen, kamfen i limonen — każdy wzięty oddzielnie — łatwo izomeryzują, a kamfen i limonen ponadto racemizują przy ogrzewaniu z kwasem tytanowym, to kamfen i limonen nie wykazują zmian, jeżeli ogrzewa się je z tymże katalizatorem w obecności pinenu. Przy katalitycznej izomeryzacji pinenu, na aktywowanej glince w temp. 125°C i na kwasie tytanowym w temp. 135—160°C, powstające w reakcji kamfen i limonen nie wykazują zmian tak długo, póki stężenie pinenu nie obniży się do 25—35%. Wspomniane zjawiska tłumaczą się tym, że reakcja zachodzi wyłącznie na powierzchni katalizatora, selektywnie adsorbującej pinen w warunkach procesu.

39 W 542.952.1:547.313:547.592.2.975:542.973 25 — 2,55

Pietrow A. A. (Inst. Niefti A. N. SSSR): **Izomeryczne przegrupowania olefinowych węglowodorów nad glinokrzemianami. Notatka 2.** „Izomiernyje priewraszczenija olefinowych uglewodorodow nad alumosilikatami. Soobsczenije 2”. Izw. Akad. Nauk SSSR Otd. chim. Nauk, Nr 1, stycz.—luty 54, s. 124; B5, 8 str., 4 tabl., 10 poz. bibl. — Podano najbardziej charakterystyczne typy przemian, jakim ulegają olefinowe i cykloolefinowe węglowodory w obecności katalizatora glinokrzemianowego, w temp. 250°C oraz wnioski odnośnie mechanizmu izomeryzacji.

II. CHEMIA ORGANICZNA

40 W 547.213:542.943 25 — 2,55

Czerniak N. Ja., Antonowskij W. L., Riewzin A. F. (Moskow-

skij gosud. uniw. im. Łomonosowa): **Mechanizm utleniania węglowodorów w fazie gazowej. IV. Wysoko i niskotemperaturowe utlenianie propanu**. „Miechanizm okislenija uglewodorodow w gazowej fazie. IV. Wierchnie- i niznietiemperaturnoje okislenije propana”. Z. fiz. Chim., t. 28, Nr 2, luty 54, s. 240; B5, 14 str., 1 fot., 12 wyk., 11 tabl., 17 poz. bibl. — Badano utlenianie propanu czystym tlenem w stosunku $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2$ i $2\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2$, w zakresie temp. 275—500°C i ciśnienia 100—640 mmHg. Podano na wykresie o współrzędnych temp.—ciśnienie granice obszarów: niskotemperaturowego (zimne płomienie), wysokotemperaturowego (gorące płomienie) i średniotemperaturowego (brak płomieni) utleniania propanu. Przy wysokotemp. utlenianiu powstają następujące końcowe i pośrednie produkty reakcji: C_3H_6 , C_2H_4 , CH_4 , H_2 , HCHO , CHOCH_3 , CH_3OH ; kwasy, nadtlenki, CO , CO_2 i H_2O ; w niskotemp. oprócz powyższych jeszcze fenol. Aldehydy i nadtlenki powstają tylko do momentu osiągnięcia maksimum szybkości reakcji, po czym ilość nadtlenków zmniejsza się. Reakcja w badanych warunkach biegnie w dwóch kierunkach: utleniania i rozpadu pirolitycznego (krakingu). W miarę wzrostu temp. wzrasta ilość produktów krakingu.

41 W 547.532:542.943 25 — 2,55

Joffe I. I. (Inst. Organiczeskich połuproduktow i krasitielej im. Worosziłowa, Moskwa): **Utlenienie łańcuchowe fenolu**. „Cepnoje okislenije fienola”. Z. fiz. Chim. t. 28, Nr 5, maj 54, s. 772; B5, 8 str., 1 rys., 7 wyk., 1 tabl., 5 poz. bibl. — Badano reakcję utleniania fenolu w fazie gazowej (6,03% mol. fenolu, 10% mol. tlenu, reszta azot), temp. 610—650°C, ciśnienie normalne, przy pomocy opisanej aparatury i metodyki. Produktami utleniania były gazy: CO , CO_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , H_2 , i ciecze, które zawierały około 59% tlenu dwufenylenu, oraz wysokocząsteczkowe kwaśne i obojętne związki w ilościach odpowiednio 20 i 21%. Zbadano wpływ powierzchni kwarcowej na bieg reakcji. Podano prawdopodobny mechanizm utlenienia.

IV. CHEMIA ANALITYCZNA

42 W 543.37:546.21.04 25 — 2,55

Stone H. W., Sigal P. (University of California, Los Angeles, Calif.): **Ilościowe oznaczanie rozpuszczonego tlenu w wodach zawierających azotyny za pomocą odczynnika sól chromawa—kwas**. „Quantitative determination of dissolved oxygen in nitrite-containing water using acid—chromous reagent”. Anal. Chem., t. 26, Nr 7, lip. 54, s. 1236; A4, 2 str., 2 rys., 2 tabl., 10 poz. bibl. — W próbce wody usuwa się azotyny za pomocą nadmanganianu, którego nadmiar rozkłada się szczawianem. Następnie oznacza się tlen przez mikromiarczkowanie solą chromawą w kwaśnym środowisku. Metoda jest szybka i daje dobre, powtarzalne wyniki. Badania porównawcze z metodą Winklera wykazały wyższość opisanej metody.

43 W 543.862.2:547.667.2.04 25 — 2,55

Blom L., Vranken W. J. (Staatsmijnen in Limburg, Geleen, The Netherlands): **Oznaczanie fenantrenu w produktach smoły węglowej**. „Determination of phenanthrene in coal-tar products”. Anal. Chem., t. 26, Nr 2, luty 54, s. 404; A4, 3 str., 2 rys., 1 wyk., 3 tabl., 9 poz. bibl. — Metoda polega na utlenieniu fenantrenu do fenantrochinonu za pomocą kwasu jodowego w środowisku kwasu octowego; rozpuszczeniu chinonu w nasyconym roztworze siarczanu sodowego i przeprowadzeniu go następnie w fenantrofenzynę za pomocą reakcji z dwuchlorowodorokiem o-fenylendwuminy. Otrzymaną azyne odsącza się, suszy i waży. W oznaczeniu przeszkadzają karbazol i acenafteń; należy je usunąć przed utlenianiem fenantrenu. Usuwanie przeprowadza się za pomocą reakcji z aldehydem mrówkowym. Dokładność metody dobra.

44 W 546.31.04:545.11 25 — 2,55

Pluszczew W. Je., Szachno I. W. (Moskowskij institut tonkoj chemiczeskoj tiechnologii): **W sprawie wagowego oznaczania**

litu. „K woprosu o wiesowom opriedieleni litja”. *Ž. anal. Chim.*, t. 8, Nr 5, wrześ.—paźdz. 53, s. 293; B5, 5,5 str., 3 tabl., 25 poz. bibl. — Zbadano rozpuszczalność chlorków litu, sodu i potasu w alkoholu n-propylowym, w temp. 25°C. Chlorek litu może być wyekstrahowany z mieszaniny potasowców alkoholem n-propylowym nasyconym suchym HCl. Podano metody oznaczania litu w postaci siarczanu po uprzedniej ekstrakcji chlorku.

45 W 546.86.04:631.423.3:543.6 25 — 2,55

Ward F. N., Lakin H. W. (Geochemical Prospecting Research Laboratory Denver Colo.): **Oznaczanie śladów antymonu w glebach i skałach.** „Determination of traces of antimony in soils and rocks”. *Anal. Chem.*, t. 6, Nr 7, lip. 54, s. 1168; A4, 5 str., 1 wykr., 6 tabl., 20 poz. bibl. — Próbkę stapia się z kwaśnym siarczanem sodowym i stop rozpuszcza w kwasie solnym. W przesączu, po oddzieleniu składników nierozpuszczalnych, utlenia się antymon do pięciowartościowego za pomocą siarczanu cerowego i utleniony antymon ekstrahuje się eterem izopropylowym. Do ekstraktu dodaje się rodaminę B, która tworzy z antymonem (V) czerwony kompleks. Zawartość antymonu w ekstrakcie oznacza się spektrofotometrycznie (w obszarze mμ) albo przez wizualne porównanie z wzorcami. Metoda pozwala oznaczyć od 0,5 do 50 części antymonu na milion.

46 W 547.391.1:547.339.2:546.79 25 — 2,55

Tierientjew A. P., Buckus P. F., Jaszunskij W. G. (Moskowskij uniwersitet im. Łomonosowa): **Oznaczanie akrylonitrylu za pomocą reakcji cyanoetylowania.** „Opriedielenje akrilnitrila pri pomoszczi reakcji cianetilrowanija”. *Ž. anal. Chim.*, t. 9, Nr 3, maj—czerw. 54, s. 162; B5, 3,5 str., 1 rys., 11 poz. bibl. — Metoda jest oparta na ilościowo przebiegającej reakcji nitrilu akrylowego z solą sodową lub potasową glikokolu. Nadmiar użytej soli glikokolu określa się gazomierniczo metodą Van Slyke. Metodę można stosować do roztworów zabarwionych, zawierających wodę i etylenocyjanohydrynę; dokładność $\pm 1\%$.

47 W 543.6:546.72.04:542.49 25 — 2,55

Shell H. R. (U. S. Bureau of Mines, Norris, Tenn.): **Możliwe straty żelaza w czasie stapiania krzemianów i skał z węglanem sodowym.** „Possible loss of iron during sodium carbonate fusion of silicates and rocks”. *Anal. Chem.*, t. 26, Nr 3, marz. 54, s. 591; A4, 2 str., 3 tabl., 5 poz. bibl. — Stwierdzono, że stapianie krzemianów z węglanem sodowym, przeprowadzone w tyglu platynowym na palniku Meckera, może prowadzić do strat żelaza, przekraczających nawet 50% żelaza początkowo obecnego w próbce. Przeprowadzanie stapiania i odpędzania krzemionki w piecu elektrycznym prawie nie daje strat.

48 W 615.77:546.21.04:545.33 25 — 2,55

Bruns B. P., Sawickaja Je. M., Pietrowa T. S. (Wsiesojuznyj institut antibiotikow, Moskwa): **Ilościowa metoda oznaczania tlenu, rozpuszczonego w ciekłej pożywce antybiotyków.** „Koliczestwiennyj metod opriedielenia kisloroda, rastworionno w w kulturalnoj židkosti antibiotikow”. *Ž. anal. Chim.*, t. 9, Nr 1, stycz.—luty 54, s. 42; B5, 5 str., 2 rys., 3 poz. bibl. — W procesie biosyntezy antybiotyków (penicyliny, streptomycyny) duże znaczenie ma właściwe stężenie rozpuszczonego tlenu w cieczy fermentacyjnej. Autorzy zastosowali metodę polarograficzną do oznaczania tlenu, skonstruowano przy tym odpowiednie naczynko elektrolityczne.

V. CHEMIA BIOLOGICZNA

49 W 577.12:547.477.1:547.466 25 — 2,55

Krebs H. A. (Department of Biochemistry Univ. Sheffield (England): **Cykl przemian kwasu cytrynowego.** „Der Citronensäurecyclus”. *Angew. Chem.*, t. 66, Nr 12, czerw. 54, s. 313; A4, 4,5 str., 1 tabl., 34 poz. bibl. — Omówiono zagadnienia syntezy i odbudowy kwasu cytrynowego w organizmach żywych. Produkty pośrednie reakcji są źródłem energii wyższych organizmów oraz są materiałem do syntezy aminokwasów. Omówiony cykl przemian kwasu cytrynowego gra rolę zarówno w procesie odbudowy węglowodanów, jak również kwasów tłuszczowych i protein.

TECHNOLOGIA NIEORGANICZNA

VI. A. Kwasy, Zasady, Sole, Chemikalia

50 W 661.632.267(42):615.9:661.828.36.628.3 25 — 2,55

Donald R.: **Ścieki z fabryk superfosfatów.** „Superphosphate plant effluents”. *Chem. Age*, t. 69, Nr 1795, grud. 53, s. 1171; A5, 2,5 str. — Streszczenie referatu, wygłoszonego na posiedzeniu technicznym Międzynarodowego Stowarzyszenia Wytwórców Superfosfatu w Cambridge w dn. 15—17 września 53 r. Rozpatrzono zagadnienie wydzielania się przy produkcji superfosfatu szkodliwego dla zdrowia czterofluorku krzemu i sposoby unieszkodliwienia. Po omówieniu norm obowiązujących w Brytanii, zreferowano warunki, w jakich powinna się odbywać hydroliza, aby nie dopuścić do tworzenia się fluowodoru; następnie podano sposób unieszkodliwiania silnie kwaśnych odcieków. Dodatkowo omówiono oczyszczanie gazów, powstających na oddziale granulacji superfosfatów.

51 W 661.632.12:631.85 25 — 2,55

Nawozy fosforowe. „Phosphate fertilisers”. *Chem. Trade J.* (London), tyg., t. 134, Nr 3474, stycz. 54, s. 37; A5, 0,5 str. — Uruchomienie produkcji nawozów fosforowych bez użycia kwasu siarkowego. Złoże fosforowe rozkładane jest kwasem azotowym, po czym traktowane amoniakiem i dwutlenkiem węgla. Produkt, w postaci gęstej pasty, jest granulowany i suszony, ewtl. z dodatkiem soli potasowych. Nawóz podwójny zawiera: azotan amonu, fosforan dwuwapniowy i węglan wapnia. Stosunek $P_2O_5 : N = 3 : 1$, przy dodatku chlorku lub siarczanu potasowego.

52 W 622.341.003:66.021.97 25 — 2,55

Allen L. N., Jr. (Chemical Construction Corp., New York): **Odyskiwanie manganu z rud niskoprocentowych.** „Recovery of manganese from lowgrade ores”. *Chem. Engng. Progr.*, t. 50, Nr 1, stycz. 54, s. 9; A4, 5 str., 2 fot., 1 rys., 4 tabl., 1 poz. bibl. — Proces polega na poddaniu flotowanej rudy działaniu SO_2 , wymyciu wodą utworzonego siarczanu ($MnSO_4$), odparowaniu i krystalizacji; wreszcie spiekaniu siarczanu w obecności węgla i redukcji do Mn_2O_3 (tworzący się SO_2 zawraca się do pierwszego etapu). Omówiono kolejne etapy, z podaniem wielkości niektórych parametrów (stężenia, temperatury), oraz stronę ekonomiczną.

53 G 661.321.33 25 — 2,55

Drozin N. N., Gromowa Je. T., Nienno E. S. (Wszechchżwżkowyj instytut Przemysłu Sodowego): **Karbonizacja wodno-amoniakalnych zawiesin zawierających równocześnie chlorek i siarczan sodu.** „Karbonizacija wodno ammiacznych suspienzij odnowriemienno sodierżaszczych chloristyj i siernokistyj natrij”. *Ž. prikl. chim.*, t. 27, Nr 3, marz. 54, s. 237; B5, 11 str., 1 rys., 7 wykr., 3 tabl., 3 poz. bibl. — Przez karbonizację chlor. kosiarczanowych amoniakalnych zawiesin można otrzymać kwaśny węglan sodu z zadawalającym wykorzystaniem surowca. Wielkości charakteryzujące układ podlegają prawu addytywności i mogą być wyliczone z analogicznych wielkości przy karbonizacji amoniakalnych zawiesin chlorkowych i siarczanowych.

54 W 553.46.004.14/67 25 — 2,55

Chrom z chromitu jednego z głównych minerałów południowo-afrykańskich. „Chromium from chromite, one of the major South African minerals”. *Chem. Age*, t. 71, Nr 1827, 54, s. 121; A5, 3 str. — Omówiono główne zastosowania minerału chromitu $FeO \cdot Cr_2O_3$, a mianowicie: 1) do metalurgii chromu, 2) do wykładania pieców przemysłowych jako materiał ognioodporny i 3) do przeróbki chemicznej na różnorodne związki chromowe, służące przede wszystkim do chromowania innych metali, i jako wysokowartościowe barwniki ceramiczne. Podano charakterystykę głównych rodzajów chromitu południowo-afrykańskiego.

VII. TECHNOLOGIA ORGANICZNA

VII. A. Paliwa naturalne i syntetyczne

55 W 662.747:662.87:665.581.2 25 — 2,55

Totzek F. (Heinrich Koppers G. m. b. H., Essen: Germany): **Gaz do syntezy z generatora Koppers-Totzek.** „Synthesis gas

from the Koppers-Totzek gasifier". Chem. Engng. Progr., t. 50, Nr 4, kw. 54, s. 182; A4, 5 str., 7 fot., 3 rys., 1 wyk., 4 tabl. — Opis działu produkcji gazu do syntezy z zastosowaniem nowych generatorów typu Koppers-Totzek. Generatory te w sposób ciągły i jednostopniowy produkują gaz na drodze spalania pyłu węglowego tlenem w obecności pary wodnej. Generatory dają pełnowartościowy gaz z najgorszych gatunków węgla (węgiel brunatny).

56 W 662.742:66.08:657.472 25 — 2,55

Minet R. C., Smith H. S. Jr., Trilling C. A. (United Engineers a. Constructors Inc., Philadelphia, Pennsylvania): **Ekonomika odgazowania węgla w procesie wylewania**. „Economics of coal carbonization by the low-temperature process”. Chem. Engng. Progr., t. 50, Nr 7, lip. 54, s. 342; A4, 5 str., 1 rys., 1 wyk., 8 tabl., 24 poz. bibl. — Projekt procesu polega na wstępnym, utlenianiu rozdrobnionego węgla w reaktorze fluidalnym (temp. 204°C), skąd węgiel, zmieszany z koksem wylewnym, przechodzi do właściwego reaktora fluidalnego, pracującego w temp. 480°C. Produkty ciekłe i gazowe poddaje się procesom rozdzielania, identycznym do stosowanych w krakingowych instalacjach fluidalnych. Główne produkty w opisanym projekcie są: paliwa ciekłe (900.000 l), półkoks (6000 ton), gazy palne (400.000 m³) i siarka (67 ton), przy założonym przerobie 8520 ton węgla/dobę. Podano analizę kosztów (domniemana amortyzacja roczna wkładu kosztów wynosi 31%).

VII. B. Przerób produktów suchej destylacji

57 W 662.742.2:66.08:66.041.49 25 — 2,55

Zinn R. E. (Northwestern Univ., Evanston, Illinois): **Zastosowanie wylewania**. „Application of low-temperature carbonization”. Chem. Engng. Progr., t. 50, Nr 1, stycz. 54, s. 3; A4, 5 str., 7 rys., 1 wyk., 10 poz. bibl. — Omówiono główne aspekty procesu wylewania i trudności aparaturowe (niska temperatura i niskie przewodnictwo ciepła przez koks), aspekt ekonomiczny (gwałtowny wzrost produkcji smoły i olejów lekkich, znalezienie zastosowania na produkty o odmiennych właściwościach fizycznych i chemicznych niż w procesie odgazowania węgla), możliwości rozwojowe (technika fluidyzacyjna, zastosowania półkoks). Opisano stosowane w USA metody wylewania: z ogrzewaniem pośrednim (metoda Disco w piecu obrotowym i Hayes w retorcie obrotowej) oraz z ogrzewaniem bezpośrednim (Lurgi, odmianę Lurgi — National Fuels Co i inne).

58 W 628.38:662.743:547.562.1.07 25 — 2,55

Edmonds R. G., Jenkins G. F. (Carbide and Carbon Chemicals Co. South Charleston, West Virginia): **Odzyskiwanie fenolu i pochodnych ze ścieków fabrycznych**. „Recovery of phenolies from waste effluents”. Chem. Engng. Progr., t. 50, Nr 3, marz. 54, s. 111; A 4, 5 str., 1 rys., 2 wyk., 3 tabl., 9 poz. bibl. — Omówiona metoda odfenolowania wód ściekowych fabryki uwodorniania węgla polega na ekstrakcji za pomocą eteru izopropylowego (układ ciecz-ciecz w kolumnie z wypełnieniem). Resztki rozpuszczalnika wypiera się z wody żywą parą również w kolumnie z wypełnieniem. Opis stosowanych metod analitycznych, dyskusja otrzymanych wyników.

59 W 662.764.2:66.074.382:661.183.2 25 — 2,55

Houdaille G.: **Próby nad wstępnym oczyszczaniem gazu świetlnego za pomocą na pół zużytego węgla aktywnego w celu zmniejszenia zanieczyszczenia węgla aktywnego w procesie odbenzolowania**. „Essai de préfiltration du gaz d'éclairage à l'aide de charbon actif demiusagé en vue de diminuer l'encrassement du charbon actif de debenzolage”. Chimie et Ind., t. 71, Nr 4, kw. 54, s. 713; A4, 10 str., 1 rys., 8 wyk., 1 tabl., 3 poz. bibl. — Stwierdzono, że stosowanie adsorberów wstępnych (wypełnionych częściowo użytym węglem aktywnym) polepsza wydajność i przedłuża czas pracy adsorberów benzołowych, zmniejszając zanieczyszczenie węgla przez gumy, będące produktem polimeryzacji olefin. Omówiono aparaturę, przebieg doświadczeń, metody oznaczania własności węgla aktywnego (zdolność adsorpcyjna) wzgl. benzolu, zdolność adsorpcyjna Lurgi, ciężar właściwy, zanieczyszczenia.

60 W 668.73 25 — 2,55

Badania zbiorowe nad smołą węglową. „Cooperative research on coal tar”. Chem. Trade J. (London), tyg. t. 134, Nr 3486, marz. 54, s. 765; A5, 2 str. — Wyodrębnienie nowych związków. Otrzymywanie oleju opałowego z paku oraz wykorzystanie paku do wyrobu tworzywa węglowego. Produkcja bezwodnika ftalowego i czystych węglowodorów. Zmniejszanie własności korodujących smoły w czasie destylacji.

VII. C. Masy plastyczne. Guma

61 W 679.574.132.023.023.32/36:678.771.023.32/36 60 — 2,55

p. 678.746.22—136.22—19: p. 678.7.074—19

Sell. H. S. (Goodyear Tire and Rubb. Co): **Mieszanki żywicy styrenowo-butadienowych z kauczkami — typ miękki**. „Blends of styrene-butadiene resins with rubber-non rigid compounds”. Rubber Age, t. 74, Nr 4, stycz. 54, s. 551; A4, 1 str. — Żywice styrenowe (I) butadienowe (II) o zawartości 80+90% I służą głównie do modyfikacji kauczków, gorzej nadają się do polichloroprenu, wcale — do kopolimerów izobutyleny z izoprenem. Mieszanki wykonane na aparaturze typowej dla przemysłu gumowego mają lepsze własności mech. i elektr. od gum z kauczków niemodyfikowanych. Żywice służą zarazem jako zmiekczacze, środek stabilizujący kauczuk oraz zmniejszają skurcz przy wulkanizacji. Nadają się do wyrobu modyfikowanego ebonitu z mniejszą zawartością S i łatwiejszego do utwardzenia. Dodatkowe uwagi: str. 555, 558—9.

62 W 679.574.132.023.32/36:678.771.023.32/36.p. 60 — 2,55

678.746.22—136.22—19: p.678.7.074—19

Holt. C. R. (Marbon Corp.): **Mieszanki żywicy styrenowo-butadienowych z kauczkami — typy sztywne**. „Blends of styrene-butadiene resins with rubber — rigid compounds”. Rubber Age, t. 74, Nr 4, stycz. 54, s. 550; A4, 1 str., 1 tabl. — W/w żywice stosuje się przeważnie w mieszaninach z kauczkami, z którymi mieszają się doskonale oprócz typu GR-I. Sztywne mieszanki zawierają ok. 60% żywicy. Mają b. dobre własności mech., elektr. i na ogół odporność na chemikalia nieorg. Optimum własności osiągają po wulkanizacji, ale mieszanki z niektórymi typami neoprenu można używać w stanie niewulkanizowanym. Dobrze przyjmują napelniacze, sadze podwyższają ich wartość. Zmiekczaczem jest sam kauczuk oraz plastyfikatory kauczuku. Przygotowanie mieszanek i ich przerób odbywa się na maszynach typowych dla przemysłu gumowego. Mieszanki o zawartości do 15% S stanowią rodzaj elastyczniejszego ebonitu, szybko wulkanizującego. Dzięki termoplastyczności można kształtować pewne wyroby z płyt zwulkanizowanych. Krótki opis zastosowań — dodatkowe wyjaśnienie str. 555, 556, 558.

63 W 679.5.023.32/36:678.771.023.32/36: 60 — 2,55

Urbanic A. J. (Gen Tire and Rubber Co): **Sztywne mieszanki żywicy z kauczkami — podsumowanie**. „Resin-rubber rigid blends — a summary”. Rubber Age, t. 74, Nr 4, stycz. 54, s. 553; A4, 1 str. — Ogólne ujęcie zagadnienia mieszanek żywica-kauczuk z podkreśleniem zalet i wad. Zalety: poprawa giętkości, sprężystości, rozciągłości i innych mniej ważnych cech związanych ze zmniejszeniem sztywności układu. Wady: obniżenie wytrzymałości mech. i cieplnej, twardości a także większy skurcz przy utwardzaniu. Kalandrowanie i wytłaczanie jest łatwiejsze, natomiast wtłok utrudniony z powodu płynności. Różne typy żywicy tworzą z różnymi typami kauczków mieszanki niejednakowej wartości, najbardziej wszechstronny jest kauczuk nitylowy. Autor wylicza jeszcze nast. układy modyfikowane: żywice epoksy-tiokol, etyloceluloza-kauczuk, polichloropren-modyfikowany styren (new styrene) oraz mieszanek żywicy styrenowo-izobutylenowej (przewaga styrenu) z kauczukiem styrenowo-izobutylenowym (przewaga izobutyleny). Wyliczenie 5 podstawowych metod przygotowania mieszanek. Uzupełniające wyjaśnienia: str. 558—9.

64 W 679.574.125.1.023.32/36:678.771.023.32/36: 60 — 2,55

p. 678.743.22—19: p. 678.762.2—134.532—19

Smith W. J. (Firestone Tire and Rubber Co): **Mieszanki polichloru winylu z kauczkami**. „Blends of polyvinyl chloride with rubbers”. Rubber Age, t. 74, Nr 4, stycz. 54, s. 552; A4, 1,5 str. — Polichlorek winylu (I) tworzy z kauczkami szereg

mieszanek o własnościach zależnych od proporcji składników i rodzaju kauczuku. Najbardziej interesujący typ stanowi I zmikrowany niewielkim (20%) dodatkiem kauczuku, najlepiej nitylowego (II) o zawartości 30–37% nitylu akrylowego. Szczególną zaletą mieszanek I + II jest zwiększona w stosunku do I odporność na działanie olejów oraz podwyższonej temperatur. Wady: gorsze własności mechaniczne, większa wrażliwość na światło i słabe działanie zmękczejące II. Wskazane jest użycie dodatkowych plastifikatorów. Wulkanizacja poprawia własn. mechaniczne. Wyliczono 6 metod przygotowywania mieszanek, zależnych m. in. od stosunku składników. Mieszanki te przerabiają się na kalandrach i wytłaczarkach. Lane (z roztworów) błony służą do wyrobu wysokowartościowych opakowań. Inne zastosowania: izolacja elektr., obuwie, węże i rury, obicia tapicerskie itp. Dodatkowe wyjaśnienia: str. 557–9.

65 W 679.562.023.32/36.678.771.023.32/36: p. 678.632—19: 60 — 2,55
p. 678.762.2—134.532—19

Bascom R. C. (B. F. Goodrich Chem. Co): **Mieszanki żywic fenolowych z kauczukiem**. „Blends of phenolic resins with rubber”. Rubber Age, t. 74, Nr 4, stycz. 54, s. 547; A4, 1,5 str. — Do mieszanek tych stosuje się podkondensowaną żywicę fenolową oraz różne typy niewulkanizowanych kauczków, a najlepiej kauczuk nitylowy o zawartości ok. 40% nitylu akrylowego. Wulkanizacja kauczuku i utwardzanie żywicy uotropiną musi zajść w mieszanice jednocześnie. Własności żywicy modyfikowanej nabierają cech kauczuku w miarę wzrostu jego zawartości. Ogólnie licząc są to żywice twarde, elastyczniejsze i mniej kruche od fenoplastów. Dobrze się napelniają. Opisano 3 zasadnicze sposoby przygotowania mieszanek, ich własności i podstawowe zastosowania. Dodatkowe wyjaśnienia s. 556, 557, 559.

66 W 679.574.125.1.004.14 60 — 2,55
p. 678.743.22—498.45.06:621.38—761

Fagan C. P. (Cathodean, Ltd): **Pasty z P. C. W. w elektronice**. „P. V. C. pastes in electronics”. Plastics, t. 19, Nr 201, kw. 54, s. 110; A4, 1 str., 1 tabl. — Dla zabezpieczenia przed wpływami wilgoci lub mechanicznymi uszkodzeniami części składowych aparatów elektronicznych stosuje się często specjalne pasty z kopolimerów polichloru winylu. Pasty te muszą posiadać szczególnie niski punkt żelatynowania się (często poniżej 50°C), ażeby nie nastąpiło uszkodzenie lub zmiana własności chronionego obiektu. Podano skład mieszanek do otrzymywania pasty, plastifikatory, sposób przygotowania i stabilizowania pasty oraz charakterystykę różnych gatunków past, których skład i własności ujęto w formie tabeli.

67 W 679.574.125.1—419.004.14: 60 — 2,55
p. 678.743.22—419.06:66.023.3

Jaray F. F.: **Nowe zastosowanie laminatów z polichloru winylu**. „New applications of laminated P. V. C.” Plastics, t. 19, Nr 201, kw. 54, s. 130; A4, 3 str., 4 fot. — Podano własności i zastosowanie w przemyśle nieplastifikowanego polichloru winylu. Ze względu na niską udatność, nieplastifikowany polichlor winylu stosuje się nie jako właściwy materiał konstrukcyjny, lecz jako wykładziny do metalowych zbiorników, przewodów i aparatów. Duża różnica współczynnika rozszerzalności cieplnej P. C. W. i stali oraz brak odpowiedniego spoiwa łączącego twarde P. C. W. ze stalą jest powodem dużych trudności w montażu i pracy tych aparatów. Opisano różne metody wykonywania wykładzin z P. C. W. Własności wykładzin polepszone przez zastosowanie zamiast sztywnego P. C. W. laminaty złożone z warstw plastifikowanego i nieplastifikowanego P. C. W. Przeprowadzono próby spoiwości między warstwami: metalu i plastifikowanego P. C. W. (przyklejanego najczęściej syntetycznym lub naturalnym kauczukiem) oraz nieuplastycznionego P. C. W. Podano sposoby wykonywania szwów i spoin. Opisano metodę sporządzania wykładzin rur. Podano własności i sposób otrzymywania wykładzin rur aluminiowych. Omówiono metodę wzmacniania żebrowaniem przewodów z laminatów P. C. W. specjalnie narażonych na działanie mechaniczne. Opisano wykonywane na

laminatach próby udatności. Podano metodę sporządzania laminatów, w których plastifikator nie przechodziłby do warstwy sztywnego P. C. W. Podano w streszczeniu zastosowanie laminatów z P. C. W. i porównanie tego tworzywa z laminatami wzmacnianymi tkaniną szklaną.

68 W 668.395.679.564.34.02: p. 678.652'737'21.02:542.953 60 — 2,55

Tiemkina R. Z. (Chimiczeskaja laboratorija Centralnowo naucz. no issledowatielskovo instituta faniery i miebieli): **Otrzymywanie klejonych żywic melaminowo-formaldehadowych**. „Poluchenie melaminowo-formaldegidnych klejaszczich smol”. Z Prikl. Chim., t. 27, Nr 1, stycz. 54, s. 97; B5, 8 str., 4 tabl., 5 wyk., 6 poz. bibl. — Celem pracy było zbadanie warunków kondensacji melaminy z formaldehydem (roztwór wodny), jak również otrzymanie produktów wodoodpornych służących jako lepiszcza do klejenia drzewa. Jako wyjściowe materiały służyły: 1) melamina techniczna zawierająca 92% trójazyny i 7,7% nierozpuszczalnych w wodzie produktów, 2) roztwór technicznej formaliny o pH 3,5—4,5, zawierający a) 33% i b) 40% formaldehydu, 3) techn. NaOH. Przebieg reakcji kondensacji kontrolowano przez badanie pH środowiska, ilości wolnego formaldehydu i lepkości kondensatu. Stosunek molowy melaminy do formaldehydu M:F zmieniano w granicach 1:1, :2, :3, :3,5, :4. Doświadczenia prowadzono w zakresie temp. 50—90°. Proces kondensacji melaminy z formaldehydem (wodny roztwór) przebiega najlepiej przy stosunku molowym melaminy do formaldehydu jak 1:3,5, pH mieszaniny wyjściowej = 6, temp. reakcji 80° w ciągu 50—60 min. Zużycie CH₂O wynosi wówczas 68—69%. W miarę upływu czasu trwania reakcji rośnie ilość wiążanego formaldehydu i lepkość produktu kondensacji. Stosowanie 40% roztworu formaldehydu daje kondensat o większej lepkości niż w przypadku roztworu 33%.

VII. F. Farby i lakiery

69 W 667.624.6.031.3:679.57.498.2: p. 678.7.031 60 — 2,55

Johnson F. D.: **Nowości w dziedzinie powłok ochronnych II. Przegląd farb na podstawie lateksów**. „Nowoje w oblasti zaszcitnych pokrytij. II. Obzor krasok na lateksach”. Chim., Chim. Technol. (Moskwa), t. 5, Nr 3, marz. 54, s. 244; B5, 3 str. — Omówiono pięć zasadniczych typów lateksów nadających się do wyrobu farb emulsyjnych, a mianowicie: styrenobutadienowy, polistyrenowy, na podstawie kopolimeru chloru winylu i chloru winylidenu, na podstawie polioctanu winylu oraz poliakrylowy. Najbardziej rozpowszechniony w chwili obecnej jest lateks na podstawie kopolimeru styrenu i butadienu, co tłumaczy się jego dobrymi własnościami, niską ceną i dostępnością surowców. Lateksy — na podstawie polichloru winylu i winylidenu znajdują zastosowanie do wyrobu farb ogniotrwałych, lateks polistyrenowy odznacza się zaś odpornością na działanie czynników chemicznych. Ceną zaletą powłok z polioctanu winylu jest dobra przyczepność. Zaletę tę posiadają również lateksy poliakrylowe, które oprócz tego odznaczają się odpornością na przebarwienie i wytrzymują kilkakrotnie obniżenie temperatury do —15°. (wg Canadian Paint and Varnish, Magazine, t. 27, Nr 5, str. 12—16, 46, Nr 6 32—36. 1953).

70 W 667.7.034.6:679.574.132—498.2: 60 — 2,55

Brindle J.: **Zastosowanie do powłok lakierniczych lateksu polistyrenowego (Lustrex) i chlorowanych dwufenyli (Arochlor)**. „Polistirolnny lateks (lustreks) i chlorigorowannyje difenily (arochlory). Ich primienienie dla lakowych pokrytij”. Chim. chim. Technol. (Moskwa), t. 5, Nr 2, luty 54, s. 269; B5, 2,5 str., 2 tabl. — Podano recepturę oraz metodę otrzymywania farby emulsyjnej, w której lustrex stosowano jako koloid ochronny, zaś arochlor 1254 jako plastifikator. Lustrex podwyższa trwałość emulsji w niskich temperaturach, natomiast arochlor nadaje powłoce odporność na działanie kwasów, zasad i wilgoci, polepsza jej elastyczność, przyczepność oraz własności elektroizolacyjne. (wg Chimie des peintures, t. 16, Nr 5, s. 73—184, 1953).

Niniejszy Przegląd Dokumentacyjny zawiera jedynie część analiz cja ukazuje się w postaci kart dokumentacyjnych wydawanych szawa — Al Niepodległości 188). CIDNT przyjmuje prenumeratę kart tacie naukowo-techniczną, jak i oddzielne jej działy lub poszczegól (kosztów) fotokopie i mikrofilmy publikacji objętych zarówno przez Publikacje oznaczone przez kolejnym numerze przez „W” znajd Warszawa, ul. Łączności 8, oznaczone przez „G” — w bibliotece In

dokumentacyjnych publikacji z zakresu chemii. Pełna dokumenta- przez Centralny Instytut Dokumentacji Naukowo-Technicznej (War- dokumentacyjnych, która może obejmować zarówno całą dokumen- zagadnienia i tematy techniczne. CIDNT wykonuje (za zwrotem gładem dokumentacyjnym jak i kartami dokumentacyjnymi. ują się w bibliotece Instytutów MPChem. Dział Dokumentacji — stytutu Chemii Nieorganicznej w Gliwicach, ul. Sowińskiego 11.

KOMUNIKAT MINISTERSTWA SZKOLNICTWA WYŻSZEGO

Uchwałą nr 583 Prezydium Rządu zostały utworzone w wyższych uczelniach technicznych studia zaoczne. Uchwała ta ma na celu udostępnienie przodującym pracownikom uspołecznionych zakładów pracy, aktywistom w pracy zawodowej i społecznej, majstrom, technikom oraz pracownikom pedagogicznym szkolnictwa zawodowego podniesienie kwalifikacji zawodowych i uzyskanie 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 roczną pracą zawodową odbytą w danym zakładzie pracy.

Nowa Uchwała umożliwia zdobycie tytułu inżyniera licznym rzeszom pracowników zakładów pracy, często odległych o dziesiątki kilometrów od najbliższej wieczorowej szkoły inżynierskiej.

Dla zabezpieczenia prawidłowego przebiegu studiów Uchwała Prezydium Rządu przewiduje, że w ośrodkach przemysłowych, w których będzie nie mniej niż 15 studentów studiów zaocznych, utworzone zostaną punkty konsultacyjne podległe właściwym wyższym szkołom technicznym i organizowane przy współudziale terenowych stowarzyszeń nauko-technicznych NOT.

Oprócz już uruchomionych w październiku ub. roku studiów zaocznych dla kierunków: mechanicznego (budowa maszyn) i kolejnictwa (specjalności: pojazdy szynowe, drogowe i eksploatacja kolei) z dniem 1 września 1955 r. będą uruchomione w poszczególnych uczelniach nowe kierunki studiów zaocznych:

1. Budownictwo lądowe — w politechnikach: w Warszawie, Gdańsku, Gliwicach, Wrocławiu, Krakowie.
2. Budownictwo wodne — w politechnikach: w Warszawie, Gdańsku i Krakowie.
3. Inżynieria sanitarna — w politechnikach: w Warszawie, Gliwicach i Wrocławiu.

4. Komunikacja (specjalność: drogi i ulice) — w politechnikach: w Warszawie, Gdańsku, Wrocławiu i Krakowie.
 5. Elektrotechnika — w politechnikach: w Warszawie, Łodzi, Gdańsku, Gliwicach, Wrocławiu i w Akademii Górniczej w Krakowie.
 6. Włókiennictwo — w Politechnice w Łodzi.
 7. Geodezja — w Politechnice w Warszawie i w Akademii Górniczej w Krakowie.
 8. Górnictwo — w Politechnice w Gliwicach i w Akademii Górniczej w Krakowie.
- Kandydaci posiadający średnie wykształcenie mogą ubiegać się o przyjęcie na studia, jeżeli:
1. uzyskają skierowanie zakładowej komisji rekrutacyjnej,
 2. nie przekroczyli 40 lat życia,
 3. złożą egzamin wstępny z wynikiem pomyślnym.
- W uzasadnionych przypadkach może być przyjęty na studia kandydat, który ukończył 40 lat życia.

Pierwszeństwo w przyjmowaniu mają kandydaci wykazujący się dłuższą niż roczną praktyką zawodową w produkcji, zgodnie z obranym kierunkiem studiów.

W sprawach związanych z rekrutacją rektoraty wyższych szkół technicznych (jak politechniki, wieczorowe szkoły inżynierskie) oraz placówki terenowe NOT są w posiadaniu odpowiednich wytycznych i wskazówek Ministerstwa Szkolnictwa Wyższego.

Termin rozpoczęcia rekrutacji w zakładach pracy przewidziany jest w miesiącu styczniu 1955 r., a zakończenie w dniu 31 marca 1955 r. Studia zaoczne trwają 5 lat.

Studia zaoczne są obecnie w stadium organizacji. Istnieją one dopiero od ubiegłego roku (październik). Od rezultatów doboru kandydatów zależy w dużym stopniu dalsze uruchomienie nowych kierunków oraz punktów konsultacyjnych w terenie.

Każda instytucja może przyczynić się do uzyskania właściwych wyników rekrutacji kandydatów i dopomóc w tej akcji.

KONSERWATORIUM SPEKTRALNE

W II semestrze roku akademickiego 1954/55 w Katedrze Chemii Nieorganicznej U. W. odbywać się będzie konserwatorium spektralne.

Zebrania odbywać się będą w Gmachu Chemii, sala 141 o godz. 10, Warszawa 22, ul. Pasteura 1, w następujących terminach:

- 8.2.1955 — 1. mgr B. Kontnik (Inst. Chemii Ogólnej — Warszawa) — „Procesy elektronowe w kłiszach fotograficznych”.
2. mgr W. Małecki (Centr. Biuro Konstrukcji Kablowych Poznań) — „Układy optyczne oświetlenia szczeliny spektrografu”.
- 8.3.1955 — 1. mgr I. Majchrowa (Zakład Chemii Nieorg. P. W.) — „Omówienie niektórych nowoczesnych typów wzбудzalników stosowanych w analizie spektralnej”.
2. mgr A. Idzikowski (Katedra Chemii Nieorg. I. Polit. Wrocł.) — „Spektralna analiza niektórych mikroelementów występujących w piółach węgli kamiennych”.

- 5.4.1955 — 1. mgr Z. Czajkówna (Inst. Odlewnictwa — Kraków) — „Zastosowanie analizy spektralnej do badania mikrosegregacji”.
2. mgr B. Czerny (Kat. Metalurgii Met. Nieżelaznych) — „Oznaczanie śladowych domieszek w stopach kolorowych”.
- 10.5.1955 — 1. J. Orzeszko (Inst. Metalurgii — Gliwice) — „Budowa generatorów iskry do analizy spektralnej i ich wykorzystanie”.
2. Z. Stepczyk (Zakł. Technologii Lotniczej P. W.) — „Analiza spektralna stopów Al — Zn — Mg za pomocą próbek w postaci roztworów”.
- 7.6.1955 — 1. mgr Z. Czajkówna (Inst. Odlewnictwa — Kraków) — „Niektóre zagadnienia z dziedziny spektralnej analizy minerałów”.
2. Z. Walenczak (Kat. Geochemii U. W.) — „Oznaczanie rubidu w skałach i minerałach”.
3. H. Pawłowska (Inst. Przem. Szkła i Ceramiki — Warszawa) — „Oznaczanie głównych składników szkła metodą spektralnej analizy emisyjnej”.

DO AUTORÓW

W SPRAWIE SZATY ZEWNĘTRZNEJ ARTYKUŁÓW
DLA „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO”

TEKST

1. Artykuły należy dostarczyć 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 wymienia 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 jasny 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 szerokości dwóch szpalt, tj. do ok. 17 cm. (forma ten jest stosowany tylko w razie konieczności dla wyjątkowo skomplikowanych i dużych rysunków),
 - b) 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 odpowiednią gęstą siatką rzędnych i odciętych, (jednak nie za gęstą).
6. Oznaczenia na wykresie wartości podanych na osi rzędnych należy wpisywać.
 - a) przy oznaczeniach symboli 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. stężenia H_2SO_4 , 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.
10. Tablice należy podawać poza tekstem, zaznaczając tylko w tekście miejsca, gdzie mają być umieszczone.

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 ok. 50 sztuk wzyź, przy czym uwzględniane będą tylko te zamówienia, w których potrzeba odbitek umotywowana jest względami dydaktycznymi lub potrzebami przemysłu.

