

# TECHNOLOGIA CHEMICZNA NIEORGANICZNA

PODŁUG WYKŁADÓW PROF. DR. J. ZAWADZKIEGO

OPRACOWANE PRZEZ INŻ. M. ILIŃSKIEGO

TECHNOLOGIA PALIWA OPRACOWANA PRZEZ  
INŻ. INŻ. K. ROZNERA I M. ILIŃSKIEGO

WYDANIE II

PRZEJRZANE I UZUPEŁNIONE PRZEZ INŻ. W. GRECKIEGO

WARSZAWA

1938 R.

---

SKŁAD GŁÓWNY W KOMISJI WYDAWNICZEJ T-WA BRATNIEJ POMOCY  
STUDENTÓW POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

~~RENTYER WIZELER KEMHICANCO~~  
~~Wirtschaftliche Zusammenarbeit~~  
44

1. M.  
RIBOTY  
P.W.  
1950

950

WALWEKA S. POLI  
WALWEKA S. POLI

NP. 2931

## W S T Ę P.

Celem nauk przyrodniczych jest dążenie do poznania przyrody, ustalenia praw rządzących zjawiskami oraz osiągnięcia możliwości przewidywania tych zjawisk.

Celem nauk technicznych, do których się zalicza technologia jest opanowanie przyrody, posiadanie możliwości wywoływania zjawisk i kierowania nimi w sposób dla nas pożądany.

Oba kierunki uzupełniają się wzajemnie: poznanie przyrody umożliwia opanowanie jej, a kierowanie zjawiskami daje nam możliwość obserwacji i wnikania w ich istotę.

W naukach przyrodniczych wielkie usługi oddaje nam metoda analityczna, polegająca na grupowaniu zjawisk wedle analogii, np. wedle działania pewnego określonego czynnika, eliminując działanie wszystkich pozostałych na dane zjawisko, przy czym staramy się ująć to działanie w normę matematyczną, jako pewną funkcję. Np. badamy zależność ciśnienia gazu od temperatury, zakładając, że objętość pozostaje stała, oraz, że nie działają tu inne czynniki jak np. dysocjacja gazu.

Nauki techniczne nie mogą posługiwać się wyłącznie tą metodą, gdyż zajmują się one zjawiskami jako wynikiem współdziałania wszystkich czynników występujących w praktyce. Podstawą badania jest w tym wypadku metoda syntetyczna, grupująca zjawiska i związki między nimi wedle warunków ich współistnienia w procesach praktycznych.

Do syntezy zjawisk materiału dostarcza nam metoda analityczna. Jako przykład przytoczyć można wielkie znaczenie prac teoretycznych nad równowagami w reakcjach gazowych. Technologia musi więc posługiwać się obu metodami równorzędnie.

Technologią chemiczną nazywamy naukę o przetwarzaniu surowców na produkty, lub energii na inne jej formy bardziej użyteczne. Cechą charakterystyczną technologii jest dążenie do jaknajbardziej ekonomicznej pracy, dzięki czemu metody jej ulegają coraz bardziej doskonaleniu z tego punktu widzenia. Rozwój technologii pozostaje w ścisłym związku z zasadami gospodarstwa społecznego.

Technologia chemiczna nie jest zbiorem różnych nauk - jest sama w sobie nauką. Receptowa opisowość dawnej technologii jest zastąpiona przez nowoczesne ujęcie technologiczne. Technologia nie może być nauką opisową i odpowiadać jedynie na pytanie "jak", lecz sama musi narzucać konieczność "technologicznego myślenia", wysnuwania wniosków - znajdowania odpowiedzi "dlaczego".

Dlatego też podejście chemika i technologa do zagadnień technicznych jest inne. Różne są cele chemika i technologa, inne środki, którymi rozporządzają. Technolog stara się prowadzić proces tak, aby wydajność jego była jaknajwiększa. Chemicy dawniejsi nie doceniali ilościowej strony reakcji /w dawnym przem.org. - smoły odpadk./. Technika wpłynęła na chemię interesując ją osiągnięciem większych wydajności reakcyj i wyzyskaniem odpadków t.j. produktów ubocznych reakcji.

Czynniki ilościowego otrzymywania produktów są b. ważne, lecz nie są jedyne. Często produkty uboczne są konieczne, a mimo to metoda produkcji opłacalna /CaCl<sub>2</sub> w fabrykacji sody Solvay a/.

Występują również czynniki przypadkowe, związane z gospodarką światową, dążenia do autarkii, wzmożona okresowo produkcja, metody wojenne lub metody wymuszone ze względu na brak innych surowców, często ochraniające przez cła, politykę taryfową. Wreszcie bardzo często polityka ustawodawcza, patenty, zmuszają do tej czy innej metody pracy.

Chemika i technologa dzieli poza tym różnica środków, materiały aparatury, rodzaj aparatów, przystosowanych do innych ilości i t.p. Niemożność stosowania szkła zmusza technologa do szukania odpowiednich materiałów, odpornych na działanie substratów i produktów reakcji, na zmianę temperatur, umożliwiających racjonalną wymianę ciepła. Trzeba podkreślić duży postęp w poszukiwaniu odpowiednich materiałów, czy to ceramicznych, czy metali i ich stopów.

Nie można również pominąć różnicy skali produkcji,

która narzuca nam konieczność racjonalnego odpr. ciepła /pow. m<sup>2</sup>/wraz z powiększeniem masy ciał reagujących /m<sup>3</sup>/.

Istnieją pewne ogólne zasady, którymi trzeba się kierować w prowadzeniu procesów technologicznych. Nie są to jednak zasady bezwzględne- istnieją uzasadnione odstępstwa

1. Zasada ciągłości pracy pozwala zmniejszyć koszt aparatury, oszczędzać na pracy ludzkiej, na czasie, daje produkty równomierne/destyl ropy naft. w kilku zbiorn. w stał. temp./.

Zasada ciągłości procesów jest szczególnie ważna w większych przedsiębiorstwach.

2. Zasady zwiększania szybkości procesu głównego z tym zastrzeżeniem, żeby nie zwiększyć szybkości ewentualnych procesów ubocznych /np. przy otrzym. gazu gener. zwiększamy ciąg-produkcja wzrasta, ale straty liczone na l-kę mniejsze./

3. Zasada rozwinięcia największej powierzchni w reakcjach przebiegających na zetknięciu powierzchni-choć i tu są odchylenia np. absorbcja HCl w wodzie.

Odchylenia te wynikają ze skomplikowanego charakteru procesów, a więc w danym przypadku z konieczności prowadzenia absorbcji w niższej temperaturze.

4. Zasada stosowania przeciwprądu /np. woda w temp. 100° C powinna ogrzać wodę w temp. 0° C do 100° C przy zastosowaniu przeciwprądu: piec tunelowy, przeciwprąd materiałów i gazów/.

Podział materiału technologii chemicznej oparty był do dnia dzisiejszego o historyczny rozwój przemysłu. Ważną jest rzeczą, by omawiać jednocześnie to co się odbywa w tej samej fabryce. Dlatego trudniej jest technologowi niż chemikowi teoret. przeprowadzić podział na technologię nieorg. i organiczną.

Duże korzyści daje podział oparty na podstawowych metodach innych działów technologii w zastosowaniu do innych procesów np. nieorg. i org.

Procesy nieorg. opierają się przede wszystkim na prawie równowag, w technologii org. o budowę związków.

Do chwili obecnej utrzymał się jednak podział na technologię nieorg. i organiczną i traktuje się je opisowo według produkcji takich, czy innych produktów.

W technologii nowej rozpatruje się często obck siebie procesy podobne, choć nie zawsze wzięte z jednego działu technologii. Np. z pośród reakcyj niedochodzących

do równowagi rozpatrywać można obok siebie syntezę metanolu i np. amoniaku.

W Ameryce wprowadzono naukę "inżynierię chemiczną". Nazwą tą określamy naukę o czynnościach - nie o aparaturze, lecz o pracy tej aparatury. Bezpośrednio wiązał się z tym problem racjonalizacji aparatury t.j. budowy aparatury o przeznaczeniu ogólniejszym.

Dawniej wiadomości teoretyczne, będące podstawą fabrykacji polegały na zastosowaniu równań bilansowych, a sam przebieg procesu oparty był o obserwacje i założenia empiryczne, teoretycznie niesprawdzone. Dzisiaj operujemy pojęciami termodynamicznymi, na podstawie których zgóry możemy przewidzieć, czy i w jaki sposób dany proces odbywać się może; tego rodzaju wiadomości nie wystarczają; interesuje nas nie tylko, czy proces wogóle zachodzić może, ale czy zajdzie w danych warunkach z dostateczną dla celów praktycznych szybkością. Nowoczesne ujęcie kinetyki chemicznej opiera się o pojęcia ciepła, aktywacji i wiadomościach o t.zw. reakcjach łańcuchowych.

Nowe ujęcie materiału technologii nie jest jednak dydaktycznie dostatecznie opracowane, dlatego trzymamy się jeszcze starej systematyki opisowej fabrykacji różnych produktów.

Trzeba dodać, że w każdym procesie technologicznym racjonalna kalkulacja, surowce, transport, aparatura, jej trwałość, straty i robocizna, stanowią o jego powodzeniu.

Ważną rzeczą jest kontrola procesów chemicznych. Stosuje się kontrolę ciągłą automatyczną, automaty pisząco-sygnalizację akustyczną i optyczną.

Kurs technologii podzielimy na działy następujące:

- 1/ Technologia paliwa.
- 2/ " wody.
- 3/ " wielkiego przemysłu nieorganicznego:  
Przemysł  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $NH_3$ , związków cjanowych,  $HNO_3$ , nawozów sztucznych, elektrochemiczny.
- 4/ Metalurgia /Fe, Zn, Pb/.
- 5/ Ceramika: Przemysł zapraw, szkła i wyrobów z gliny.

## L i t e r a t u r a .

---

- Fr. Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, 1930;  
Aluminothermie, 1, 317; Brennstoffe, 2, 627  
Holz, 6, 141; Holzverkohlung, 6, 171;  
Torf, 10, 130; Elektrosmose, 4, 404;  
Braunkohle, 2, 569; Steinkohle, 9, 619;  
Kohlenveredlung; 6, 643; Feureungsanlagen,  
5, 288; Erdöl, 4, 495; Erdgas, 4, 481;  
Leuchtgas, 7, 314; Kokerei, 6, 671; Kraft-  
gas, 6, 786; Wassergas, 10, 361; Acetylen,  
1, 141; Wasserstoff, 10, 379.
- Ost-Rassow: Lehrbuch der chemischen Technologie, 1932,  
7-141.
- H. Le Chatelier: Le chauffage industriel, 1912.
- W. Fuchs: Die Chemie der Kohle, 1931.
- Strache-Ullmann: Leitfaden der Technologie der Brenn-  
stoffe, 1927.
- E. Galle: Hydrierung der Kohlen, Teere, Mineralöle, 1932
- A. Grebel, H. Bouron: Gaz et cokes, 1924.
- F. Fischer: Kraftgas, 1911.
- M. Struszyński: Analiza techniczna, 1930, 185.
- M. Dolch: Die Untersuchung der Brennstoffe und ihre  
rechnerische Auswertung, 1932.
- Stefanowski: Termodynamika techniczna.

## TECHNOLOGIA PALIWA .

---

### I. Uwagi wstępne.

---

P o t r z e b a e n e r g i i w t e c h n i -  
c e. Przemysł stosuje wszelkie rodzaje energii do swych  
celów, co uwidacznia zestawienie następujące:

- 1/ Energia mechaniczna stosuje się do poruszania maszyn  
w fabrykach i w komunikacji .
- 2/ Energia cieplna do otrzymywania wysokich temperatur,  
do prowadzenia reakcyj endotermicz-  
nych i do zamiany w inne formy e-  
nergii.
- 3/ Energia promienista najczęściej do oświetlania.
- 4/ Energia elektryczna do zamiany w inne postacie ener-  
gii: w mechaniczną, cieplną, promie-  
nistą i chemiczną. Przemiany te z  
zachodzą z bardzo wysoką wydajnoś-  
cią, przy czym transport energii elektrycznej na odleg-  
łość jest bardzo łatwy i tani przy pomocy linii wysokie-  
go napięcia. Przy stosowaniu energii elektrycznej unika  
się też wiele niedogodności związanych ze stosowaniem  
innych rodzajów energii, np. zatrucie powietrza, obsłu-  
ga aparatów. Dzięki tym czynnikom elektryfikacja ma wi-  
doki wielkiego rozwoju, co też sprawdza się w praktyce.

Z r ó d ł a e n e r g i i . Ilość dostępnych nam  
źródeł energii jest wielka, lecz nie wszystkie one dają  
się wykorzystać obecnie na skalę techniczną. Źródła te

są następujące:

- 1/ Energia chemiczna zakumulowana w paliwie (węglu, torfie, drzewie, ropie naftowej, gazie ziemnym, siarce i innych palnych materiałach) oraz w ciałach promieniotwórczych.
- 2/ Energia mechaniczna spadków wód, wiatrów, przypływów i prądów morskich.
- 3/ Energia cieplna w oceanach i głębi ziemi.
- 4/ Energia promienista słońca.
- 5/ Energia elektryczności atmosferycznej.

W y z y s k a n i e   z r ó d e ł   e n e r g i i .

Na największą skalę wyzyskuje się energię chemiczną paliwa przez spalenie jego. Energię spadków wód wykorzystuje się w turbinach wodnych, energię wiatru w wiatrakach, inne źródła energii są dotąd nie wyzyskane przez technikę, która korzysta przede wszystkim ze sposobów najłatwiejszych i źródeł najdostępniejszych. Przeprowadzane próby nad wykorzystaniem energii cieplnej mórz i energii promienistej słońca nie mają na razie praktycznego znaczenia.

P r z e m i a n y   r ó ż n y c h   r o d z a j ó w  
e n e r g i i .

Pewne rodzaje energii mogą zamieniać się w inne, przy czym zgodnie z prawem zachowania energii przemiany te powinny zachodzić ilościowo. W praktyce obserwujemy jednak straty rodzajów energii, co tłumaczy się powstawaniem kilku rodzajów energii jednocześnie oraz rozpraszaniem się jej. Obok pożądanej przez nas formy energii powstaje także inna forma w ilościach rozmaitych, zależnych od procesu zamiany. Jako przykład może służyć zamiana energii elektrycznej na promienistą w żarówkach, przy czym ponad 90% energii elektrycznej zamienia się w ciepło. Inne źródło strat związane jest z drugą zasadą termodynamiki, zgodnie z którą tylko część energii cieplnej może ulec zamianie na energię mechaniczną, pozostała zaś część rozprasza się bezużytecznie. Dla przemiany różnych rodzajów energii ważny jest czynnik wydajności, określający jaka część energii zamienia się w energię o.

trzymywaną. Jest on zazwyczaj mniejszy od 1, choć znamy wypadki, gdy jest większy od 1, jak na przykład w niektórych ogniwach elektrycznych. Wyjątki te nie przeczą prawu zachowania energii, gdyż część energii elektrycznej powstaje z energii cieplnej otoczenia.

Współczynnik wydajności wynosi:

- 1/ Przy zamianie energii chemicznej w ciepłą /pary w kotle/: do 0,80
- 2/ " " " ciepłej w mechaniczną /silniki /: do 0,25
- 3/ " " " mechanicznej w elektryczną /prądnice/: ponad 0,9
- 4/ " " " ciepłej w elektryczną /termoogniwa/: b. niewielki
- 5/ " " " chemicznej w elektryczną /ogniwa elektr. /około 1
- 6/ " " " elektrycznej w chemiczną /elektroliza/: do 0,9
- 7/ " " " elektrycznej w mechaniczną /silniki elektr. /: ponad 0,9
- 8/ " " " elektrycznej w ciepłą /grzejniki elektr. /: ponad 0,9
- 9/ " " " elektrycznej w promienistą /lampy elektr. /: kilka %.

Najczęściej w przemyśle stosuje się przemianę energii chemicznej w ciepłą, a po tem w mechaniczną i elektryczną. Współczynnik wydajności takiej instalacji równa się iloczynowi współczynników poszczególnych procesów zamiany energii i waha się, zależnie od systemu, od 0,1 do 0,3. Stąd zrodziła się dążność, aby znaleźć sposób bezpośrednio przemiany energii chemicznej na inne jej formy bez przejścia przez energię ciepłą. Ogniwo elektryczne jest przyrządem, w którym podobny proces zachodzi. Wobec ograniczonego zastosowania ogniw, próbowano skonstruować ogniwo spaleniowe, w którym zachodziłaby przemiana energii chemicznej.

np. reakcji :  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$  na energię elektryczną.  
Próby te nie dały dotąd wyników zadawalających z powodu trudności otrzymania prądów o dostatecznie dużym natężeniu w stosunku do wielkości ogniwa.

### Przeliczanie jednostek energii.

Różne rodzaje energii wyrazić można ilościowo przy pomocy różnych, będących w powszechnym użyciu jednostek. Pożytecznym będzie podanie tablicy, z której można czerpać współczynniki umożliwiające łatwe i szybkie przejście z jednych jednostek na inne:

/patrz tablica str. 13/.

### Ilości energii zużywanej przez technikę.

Ilości paliwa zużywanego do celów przemysłów są ogromne; zestawienie niżej przytoczone daje nam o tym pojęcie.

na 1 tonnę żeliwa	-	zużywa się 1 tonnę koksu.
" " " wyrobów/szyny/-	" "	3 " "
" " " cegły ogniotr.-	" "	$\frac{1}{2}$ " "
" " " " zwykłej -	" "	$\frac{1}{4}$ " "
" " " szkła " -	" "	2 " "
" " " porcelany -	" "	1 " "

W tablicy następującej umieszczono orientacyjne liczby dotyczące roku 1913:

Z paliwa stałego /węgla/	127,6 . 10 <sup>6</sup>	konio-lat
" " ciekłego	3,5 . 10 <sup>6</sup>	" "
" " gazowego naturalnego	2,4 . 10 <sup>6</sup>	" "
" energii spadków wód	3,4 . 10 <sup>6</sup>	" "

Jak widać stąd, punkt ciężkości znajduje się w spalaniu węgla /przeszło 90% całej energii wytworzonej/. Technologia energii jest więc w głównej mierze technologią paliwa. W zakres naszego przedmiotu wchodzić będzie otrzymywanie energii cieplnej i mechanicznej z energii chemicznej paliwa.

Ergów	Watt.sek.	Kaloryj/kg	Kg.metr.	Koń.godz.	KW.godz.
1 erg =	$10^{-7}$	$2,39 \cdot 10^{-11}$	$1,02 \cdot 10^{-8}$	$3,78 \cdot 10^{-14}$	$2,78 \cdot 10^{-14}$
1 watt.sek.	1	$2,39 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-1}$	$3,78 \cdot 10^{-7}$	$2,78 \cdot 10^{-7}$
1 Kcal/kg	$4,184 \cdot 10^{10}$	1	$4,27 \cdot 10^2$	$1,58 \cdot 10^3$	$1,16 \cdot 10^{-3}$
1 kg. metr	$9,81 \cdot 10^7$	$9,81 \cdot 10^{-3}$	1	$3,70 \cdot 10^{-6}$	$2,72 \cdot 10^{-6}$
1 koń.godz.	$2,65 \cdot 10^{13}$	$6,33 \cdot 10^2$	$2,70 \cdot 10^5$	1	$7,35 \cdot 10^{-1}$
1 KW.godz.	$3,6 \cdot 10^{15}$	$8,60 \cdot 10^2$	$3,67 \cdot 10^5$	1,36	1
R/mol	$8,316 \cdot 10^7$	$1,99 \cdot 10^{-3}$	$8,48 \cdot 10^{-1}$	$3,14 \cdot 10^{-6}$	$2,31 \cdot 10^{-6}$

## II. Zasady otrzymywania energii cieplnej z energii chemicznej.

Spalaniem nazywamy w sensie technologicznym łączenie się substancji palnej z tlenem, któremu towarzyszy wydzielanie się wielkiej ilości ciepła oraz znaczne podniesienie się temperatury. Dzięki temu obserwuje się przy spalaniu zjawiska świetlne /żarzenie się, świecący płomień/, pochodzące z dwóch źródeł: 1/ oprócz promieniowania pochodzącego z rozgrzanych do wysokiej temperatury ciał stałych, np. cząsteczek węgla ma miejsce tak zwane 2/ "świecenie chemiczne" związane z przebiegiem procesu chemicznego palenia się. Nie można wywołać go podgrzaniem produktów spalania do temperatury spalania. Tak promieniuje np. "nieświecący" płomień Bunsena. Proces spalania paliwa stałego odbywa się tylko na powierzchni; cząsteczki tlenu uderzają o cząsteczki węgla. W niskich temperaturach tylko pewien procent zderzeń jest efektywny. Paś całkowitego spalania jest b. nie-

równy zależnie od wielkości kawałków węgla, stąd konieczny nadmiar powietrza, aby CO spaliło się. Spalanie utrudnia popiół, który topi się w wyższych temperaturach. Kłopot sprawia również wydobywanie się gazów z węgla, które nie zawsze w danym miejscu znajdują dość powietrza do spalania się.

Paliwa techniczne.

-----  
Ze względu na skład elementarny można paliwa podzielić na:

1/ Paliwa zawierające jako podstawę węgiel i wodór.

2/ " inne, np. Si, P, Mn w procesie świeżenia żelaza, S w kalkaronach, Al. w termicie Goldschmidt'a, etc.

Głównymi dostarczycielami ciepła są paliwa kategorii pierwszej. Dzieli się je ze względu na stan skupienia na: stałe, ciekłe i gazowe.

Inne sposoby otrzymywania energii cieplnej polegają na

-----  
wykorzystaniu ciepła reakcji, albo na zmianę energii elektrycznej w ciepłą.

Przykłady: wykorzystanie ciepła spalania się Si lub P w procesie konwertorowym świeżenia żelaza, ciepło reakcji tworzenia się cjanamidu wapnia, spalania pirytu, utleniania  $NH_3$ , etc. W dalszym ciągu spotkamy wiele podobnych przykładów; istnieje tendencja do konstruowania aparatury chemicznej w ten sposób, aby podtrzymywanie temperatury reakcji i pokrywanie strat ciepła odbywało się kosztem ciepła własnego reakcji egzotermicznej.

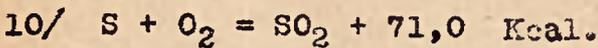
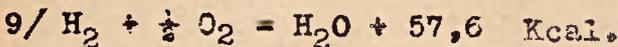
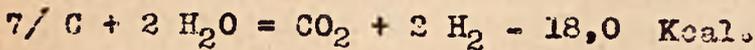
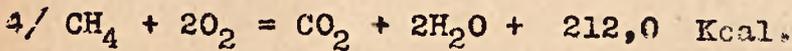
Zasady badania procesów spalania.

-----  
Najważniejsze sposoby badania polegają na przeprowadzaniu analizy paliwa i produktów spalania, na badaniu kalorymetrycznym paliwa oraz pomiarach temperatur spalania, poczym zestawia się bilansy procesów spalania. Różniamy bilans materialny/zestawienie ilości zużytego paliwa i powietrza, oraz ilości otrzymanych produktów spalania/, oraz bilans energetyczny /zestawienie ilości energii włożonej i wykorzystanej, oraz strat/.

W obliczeniach najdogodniej posługiwać się rachunkiem stechiometrycznym, t.j. molowym, gdyż umożliwia on

Łatwe obliczanie objętości gazów na podstawie prawa Avogadry, Boyle-Mariotte'a i Gay-Lussac'a, oraz czerpanie liczb z danych termochemicznych.

Najważniejsze w technice reakcje spalania przebiegają wedle równań następujących:



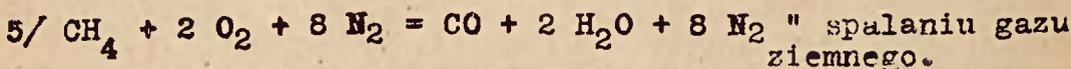
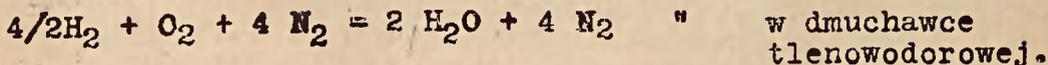
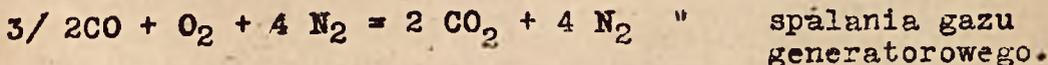
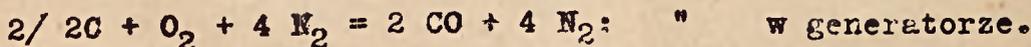
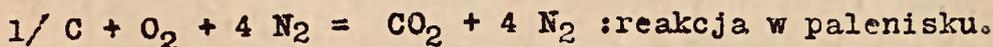
Podane ciepła reakcji dotyczą przemian izobarycznych / $p = \text{const.}$ / i spalania się wodoru na wodę w fazie gazowej. Jeśli produktem spalania jest woda w fazie ciekłej, to ciepło spalania powiększa się o 10,7 Kcal. na każdą jej gramocząsteczkę /ciepło skraplania się wody w 0°C/.

### Produkty spalania.

Przy spalaniu paliwa zawierającego C, H, O, N, S, jak to najczęściej w technice bywa, węgiel przechodzi w CO<sub>2</sub>, /lub w CO/, wodór w H<sub>2</sub>O, tlen wiąże się z C i H zawartym w paliwie na CO<sub>2</sub> /CO/ i H<sub>2</sub>O, azot uwalnia się, a siarka spala na SO<sub>2</sub>. Co się tyczy powstawania CO, to wytwarza się go celowo w generatorach, jako paliwo gazowe. W paleniskach CO nie powinien się tworzyć; jeśli się tworzy i uchodzi niespalony z gazami do komina, to po-

wstają straty/ niezupełne spalanie paliwa/. Geneza powstania CO jest następująca: w warstwie paliwa temperatura wzrasta od dołu ku górze. Na pewnej wysokości cały tlen powietrza jest już zużyty, wysokość ta nosi nazwę wysokości pasa całkowitego spalania. Powyżej tego pasa zachodzi reakcja:  $CO_2 + C \rightleftharpoons 2 CO$ , powstaje środowisko redukujące w przeciwstawieniu do pasa całkowitego spalania o środowisku utleniającym. Odległość pasa całkowitego spalania od rusztu dla temperatur spalania powyżej  $1000^\circ$  równa jest dziesięciokrotnej krawędzi kawałków paliwa. Jeśli temperatura jest niższa, to pas ten leży wyżej, gdy wyższa - leży niżej. Ponieważ węgiel nie składa się z kawałków o jednakowej krawędzi, więc odległość pasa całkowitego spalania od rusztu nie jest w każdym miejscu stała, w niektórych miejscach odległość ta może być mniejsza od grubości warstwy paliwa i będzie się tam tworzył CO. Chcąc ograniczyć tworzenie się jego, należy dać pewien nadmiar powietrza, jest to zło związane z pracą przy pomocy paliwa stałego.

Skład powietrza jest równie ważny dla procesu spalania, jak skład paliwa. Zwykle powietrze zawiera około 0,03%  $CO_2$ , 2%  $H_2O$ , 20,4%  $O_2$ , 77,6%  $N_2$  z gazami szlachetnymi /objętościowo/. Z niewielkim jednak błędem można przyjąć skład: 20%  $O_2$ , 80%  $N_2$ , jak to uczynił le Chatelier i prowadzić rachunki molowo, dając na każdy mol tlenu potrzebnego do spalania 4 mole azotu. Oto kilka przykładów:



Zmiana objętości gazów przy spalaniu.

W reakcjach: /1/ i /5/ objętość gazów przeliczona na

stażę temperaturę nie zmienia się, w reakcji /2/ zwiększa się w stosunku 6:5 w reakcjach /3/ i /4/ zmniejsza się w stosunku 6:7

Współczynnik nadmiaru powietrza.

W praktyce paliwo spala się stale z pewnym nadmiarem koniecznym do całkowitego spalania jego. Najmniejszego nadmiaru wymaga spalanie gazu, gdyż zmieszanie paliwa z powietrzem jest bardzo dobre, nieco większego nadmiaru wymaga rozpylone paliwo ciekłe i stałe, a znacznie większego paliwo stałe w grubszych kawałkach spalane na ruszcie. Liczbowo określa się nadmiar powietrza w postaci "współczynnika nadmiaru", to jest stosunku ilości powietrza zużytego, do ilości powietrza teoretycznie potrzebnego. Jeśli paliwo nie zawiera azotu i tlenu, to współczynnik nadmiaru może być obliczony ze znanej zawartości procentowej  $N_2$  i  $O_2$  w gazach spalinowych. Jeśli zawartość tlenu niezużytego oznaczyć przez  $O$ , a azotu przez  $N$ , to  $4 \cdot O$  wyrazi ilość azotu odpowiadającą niezużytemu tlenowi a  $N - 4 \cdot O$  ilość azotu odpowiadającą zużytemu tlenowi. Stosunek

$$\frac{N}{N - 4 \cdot O} = n \text{ na podstawie definicji jest równy współ-}$$

czynnikowi nadmiaru powietrza.

Przykład 1.

Analiza gazów spalinowych :  $CO_2$  - 10%;  $O_2$  - 8,5%;  $N_2$  - 81,5%;

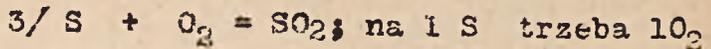
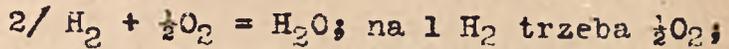
$$n = \frac{81,5}{81,5 - 34} = 1,7.$$

Można też obliczyć współczynnik nadmiaru ze składu paliwa, oraz z %  $CO_2$  w gazach spalinowych.

Przykład 2.

Analiza gazów spalinowych :  $CO_2$  - 11%,  $CO$  - brak.  
Skład paliwa: C - 81%; H - 5%; N - 1%; O - 4%; S - 0,5%;  
 $H_2O$  - 4,25%; popiół - 4,25%.

Reakcje spalania: 1/  $C + O_2 = CO_2$ ; na 1 C trzeba 1  $O_2$ ;



1 kg. paliwa zawiera: Ilość powietrza do spalania

	gr.	moli	moli $O_2$	moli $N_2$
C	810	$810:12 = 67,50$	67,50	
H	50	$50:2 = 25,00$	12,50	
N	10	$10:28 = 0,36$	-	
O	40	$40:32 = 1,25$	-1,25	
S	5	$5:32 = 0,16$	0,16	
$H_2O$	42,5	$42,5:18 = 2,36$	-	
			-----	
			78,91	$4 \cdot 78,91 = 315,64$

Z 1 kg paliwa powstaje:

Skład gazów spalinowych

moli

z nadmiarem n:

$CO_2$	67,50	67,50
$H_2O$	$25,00 + 2,36 = 27,36$	27,36
$N_2$	0,36	$315,64 n + 0,36$
$SO_2$	0,16	0,16
$O_2$	-	$78,91 / n - 1/$

Ogólna objętość gazów spalinowych w molach /objętość 1 mola = 1/ wynosi:

$$67,50 + 27,36 + 315,64 n + 0,36 + 0,16 + 78,91 / n - 1/ =$$

$$= 16,47 + 394,55 n.$$

Ponieważ w analizie gazów spalinowych /Orsata/ oznaczamy skład bez uwzględnienia zawartości wody, więc za 100% przyjmujemy sumę ilości moli składników za wyjątkiem wody, a zatem:  $100\% = 394,55 n - 10,89$ .

Objętość  $CO_2$  zawartego w gazach spalinowych:  $67,50 = 11\%$

$$\text{Stąd } \frac{394,55 n - 10,89}{100} = \frac{67,50}{11} \quad ; \quad n = 1,583$$

Technologia nieorg. chem.

2.



NR. 2931

Skład gazów spalinowych obliczyć można łatwo ze składu paliwa i współczynnika nadmiaru powietrza, lub z ze składu paliwa i % CO<sub>2</sub> w gazach spalinowych.

Przykład 3: Dane jak w przykładzie 2, skład gazów spalinowych suchych przedstawi się następująco /dokładność do 0, 05%/.

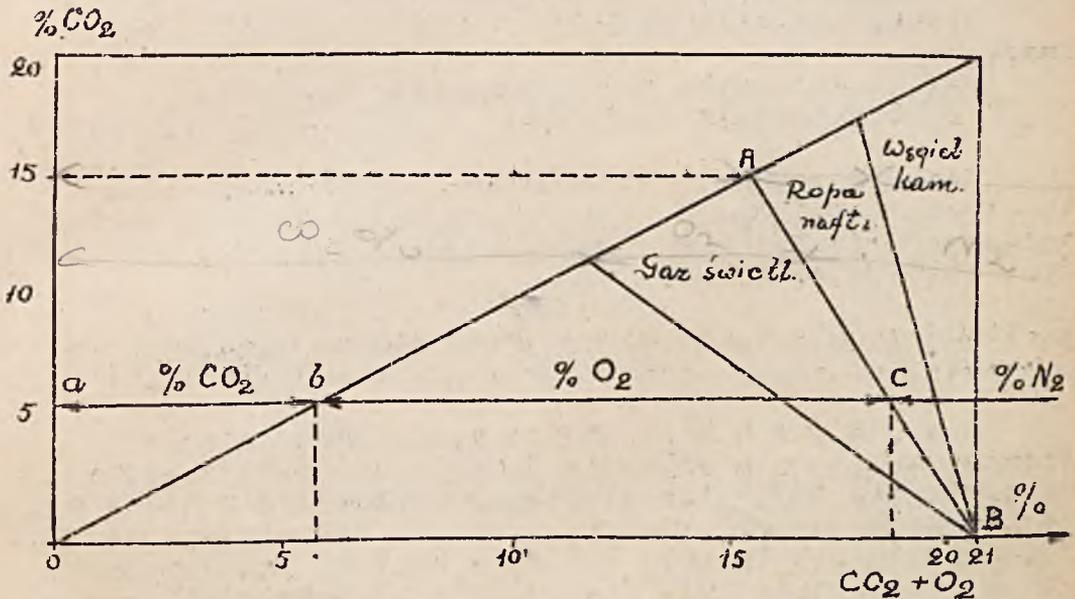
Suma gazów spalinowych w molach:	394,55 . 1,583 - 10,89 =	613,68
CO <sub>2</sub>		11,00%
N <sub>2</sub>	/315,64 . 1,583 + 0,36/100 : 613,68 =	81,50%
SO <sub>2</sub>	/0,16 . 100/ : 613,68 =	0,25%
O <sub>2</sub>	/78,91 . 0,583/ : 613,68 =	7,45%

Skład gazów spalinowych można bardzo łatwo i szybko oznaczyć przy pomocy wykresu Bunte'go. Zasada jego jest następująca : gdy spalamy chemicznie czysty węgiel bez nadmiaru powietrza, to % CO<sub>2</sub> w spalinach równa się % O<sub>2</sub> w powietrzu, gdyż z 1 mola O<sub>2</sub> powstaje 1 mol CO<sub>2</sub>. Jeśli spalać z nadmiarem powietrza, to suma zawartości procentowej CO<sub>2</sub> i O<sub>2</sub> w spalinach równa się % tlenu w powietrzu; % CO<sub>2</sub> jest tym mniejszy, im większy nadmiar powietrza. Jeśli jednak paliwo zawiera wodór, to suma % CO<sub>2</sub> i O<sub>2</sub> jest mniejsza od % tlenu w powietrzu, gdyż część tlenu wiąże się z wodą, która się skrapla i w analizie objętość jej nie zostaje uwzględniona. Jeden mol tlenu spala 1 mol węgla lub 2 mole wodoru, a wagowo 12 gr węgla, lub 4 gr wodoru. Jeśli przez C oznaczyć % węgla, a przez H % wodoru w paliwie, to 1 mol tlenu spala 3 C węgla albo 1 H wodoru. Trzeba zaznaczyć, że H oznacza % wodoru "rozporządzalnego", t.j. pozostałego po spalaniu części wodoru przez tlen znajdujący się w paliwie. Można go obliczyć ze wzoru :

$H = \frac{H}{H} \text{ całkowity} - \frac{1}{8} O$  gdzie O oznacza % tlenu w paliwie

Jeśli użyć do spalania bez nadmiaru 100 moli powietrza, w którym znajduje się 20 moli tlenu, a 80 azotu, to moli CO<sub>2</sub> powstanie:

$20 \frac{C}{C+3H}$ , a objętość całych spalin po skropleniu wody wyniesie:  $20 \frac{C}{C+3H} + 80$ ; stąd można obliczyć maksymalny %  $CO_2$  w spalinach przy spalaniu bez nadmiaru powietrza:  $100 \cdot 20 \frac{C}{C+3H} : (20 \frac{C}{C+3H} + 80) = \frac{20C}{C+2,4H} \%$



Rys. 1.

Na wykresie Buntego odkłada się na osi pionowej %  $CO_2$  w spalinach, na osi poziomej % składników gazów spalinych. Wykres dzieli się przekątną na połowy, odkłada na osi pionowej obliczony maksymalny %  $CO_2 + O_2$  w spalinach, jak na rysunku: 15% i prowadzi prostą równoległą do osi poziomej aż do przecięcia się z przekątną wykresu /linia przerywana/. Punkt przecięcia się tych linii /A/ jest punktem charakterystycznym dla danego gatunku paliwa, w danym wypadku dla ropy naftowej. Łączy się go linią prostą z punktem B, położonym na osi pozi-

mej i odpowiadającym 21%, przyczem otrzymuje się linię charakterystyczną dla danego paliwa /A -B/. Prowadząc szereg linii poziomych odpowiadających różnym %  $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ , otrzymuje się różnej długości odcinki a-b i b-c. Długość odcinka a-b odpowiada % $\text{CO}_2$  w spalinach, długość odcinka b-c procentowi  $\text{O}_2$ . Resztę do 100% stanowi azot. Jak widać z wykresu, w miarę wzrastania nadmiaru powietrza/malenia % $\text{CO}_2$ / suma  $\text{CO}_2 + \text{O}_2$  dąży do 21% kosztem wzrastania % tlenu.

**Wielkości charakteryzujące proces spalania.**

-----

Proces spalania charakteryzuje się przez 2 wielkości:

- 1/ Ilość ciepła wydzieloną przy spalaniu.
- 2/ Temperaturę spalania.

Jest tu analogia do charakterystyki prądu elektrycznego przy pomocy natężenia i napięcia, albo do energii spadku wód przy pomocy ilości przepływającej wody i różnicy poziomów.

**A. Ilość ciepła dostarczona przez proces spalania.**

-----

**J e d n o s t k i:** Ciepło jest formą energii i jednostką ciepła w układzie C.G.S. jest cal. W technice używa się jednostek większych, mianowicie kalorii kilogramowych /symbol: Kcal/. 1 Kcal jest to ilość ciepła przy pomocy której 1 kg. wody ogrzany zostaje od temperatury 14,5°C. do 15,5°C. 1 Kcal. różni się bardzo nieznacznie od kalorii kilogramowej średniej, odpowiadającej 0,01 ilości ciepła, przy pomocy którego 1 kg. wody ogrzany zostaje od temperatury 0°C do 100°C. W krajach anglosaskich używa się jednostek innych, mianowicie "B.T.U." /British Thermal Unit/. odpowiadających podobnie do kalorii, ogrzaniu 1 funta angielskiego o 1°F. Do przeliczeń służą współczynniki załączone w tablicy na str. 13-ej.

$$1 \text{ BTU} = 0,252 \text{ Kcal.}$$

**O k r e ś l e n i e c i e p ł a s p a l a n i a.**  
Ciepło spalania /U/ jest to ilość ciepła wyrażona w Kcal./kg, lub dla gazów w Kcal./m<sup>3</sup> wydzielona przy całkowi-

tym spalaniu paliwa w warunkach ,przy których produkty spalania oziębiają się w stałej objętości / $v=const$ / do temperatury pokojowej, woda zawarta w tych produktach znajduje się w stanie skroplonym, a siarka przechodzi w  $H_2SO_4$ . Takie warunki mamy przy analizie paliwa w bombie kalorymetrycznej.

O k r e ś l e n i e w a r t o ś c i o p a ł o w e j . Wartość opałowa  $U_1$  jest to ilość ciepła wyrażona w Kcal/kg / Kcal/m<sup>3</sup> wydzielona przy całkowitym spalaniu paliwa pod stałym ciśnieniem / $p=const.$ /, przy czym produkty reakcji znajdują się w stanie gazowym / $CO_2, SO_2$ /, lub w stanie pary / $H_2O$ /; są to warunki spalania w technice.

Dla obliczenia wartości opałowej z ciepła spalania służy wzór techniczny:

$$U_1 = U - W + S$$

We wzorze tym W oznacza poprawkę na ciepło skraplania się wody zawartej w spalinach:

$$W = 6 W + 9 H; \quad w = \% H_2O \quad \text{w paliwie}$$

$$H = \% H \quad \text{w paliwie.}$$

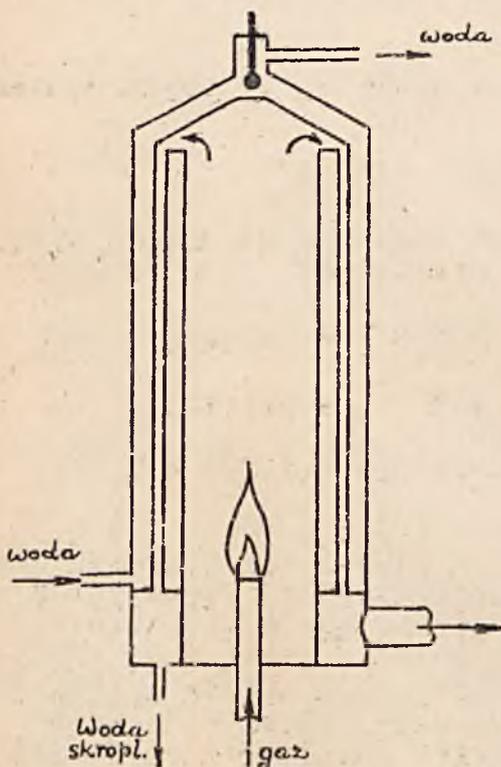
S oznacza różnicę ciepła tworzenia się  $SO_2$  i  $H_2SO_4$ .

O z n a c z e n i e d o ś w i a d c z a l n e ciepła spalania odbywa się dla ciał stałych i cieczy w bombie kalorymetrycznej Berthelot, a udoskonalonej przez Mahler a, Krockera i innych. Dokładny opis pracy z bombą znaleźć można w Polskich Normach kalorymetrycznego oznaczania ciepła spalania i wartości opałowej paliwa / $p=101$  /, oraz w książce: "Analiza tech." Struszyńskiego. Tutaj zaznaczyć należy, że spalenie w bombie odbywa się przy pomocy tlenu sprężonego do 25 atm. Do zapoczątkowania zapłonu służy cienki drucik żelazny rozgrzany prądem elektrycznym. Ciepło wydzielone ogrzewa wodę, w której znajduje się bomba, o pewną ilość stopni, którą mierzy się dokładnym termometrem. Ponieważ podczas pomiaru ogrzewa się nie tylko woda, a cały kalorymetr, więc trzeba go wycechować przy pomocy spalania substancji chemicznie czystej o dokładnie znanym ciepłe spalania.

Jako substancja wzorcowa służy kwas benzoesowy/6324 Kcal/gr. w 15°C/, dostarczony przez Chemiczny Instytut Badawczy w Warszawie. W ten sposób oznacza się "wartość cieplną układu kalometrycznego" t.j. ilość ciepła, która ogrzewa układ o 1°. Wprowadzamy poza tym szereg poprawek, wyrażonych w stopniach : na ciepło spalania drucika żelaznego, woreczka kolodjonowego, na ciepło tworzenia się  $HNO_3$ , etc./ $\Sigma p$ /, oraz na promieniowanie/ $\Sigma v$ /, z wzoru Regnault-Pfaundlera, lub z wzorów prostszych, np. Langbeina.

$$\text{Ciepło spalania } U = \frac{K/\Delta t + \Sigma v/}{a} - \Sigma p$$

a



- K -wartość cieplna układu.
- $\Delta t$ -przyrost temperatury.
- a - ciężar użytego paliwa.

Ciepło spalania gazów oznacza się w kalorymtrze Junkers a, którego opis dokładny znajduje się w książce : "Analiza techniczna" Struszyńskiego. Kalorymetr przedstawiony jest na rysunku 2. Kilkadziesiąt litrów gazu spala się w rurze otoczonej płaszczem wodnym, spaliny przechodzą przez cienkie rurki również otoczone wodą. Mierzy się temperaturę wody wchodzącej  $t_1$  i wychodzącej  $t_2$ , oraz ilość wody  $W$ , która prze-

Rys. 2.

plynęła przez płaszcz wodny w czasie pomiaru. Mając te dane oblicza się ciepło spalania ze wzoru:

$$U = \frac{v(t_2 - t_1)}{W}$$

gdzie  $v$  oznacza objętość gazu spalonego. Skroploną w płaszczu wodnym wodę chwyta się

i mierzy w celu wprowadzenia poprawki na ciepło jej skraplania się. Poprawka wynosi  $600 W_k$ , gdzie  $W_k$  oznacza objętość skroplonej wody. Poza tym trzeba zredukować objętość gazu do stanu normalnego  $/0^\circ\text{C}$ , lub  $15^\circ\text{C}$ ,  $p = 760 \text{ mm Hg}$  za pomocą wzoru:

$$v_0 = v \frac{b+p-p^1}{760} \cdot \frac{273}{273+t} \quad \text{lub} \quad v_{15} = v \frac{b+p-p^1}{760} \cdot \frac{273+15}{273+t};$$

$v$  - objętość gazu w temp.  $t$ .

$b$  - ciśn. barometryczne.

$p$  - nadciśnienie gazu.

$p^1$  - prężność pary wodnej w temperaturze  $t$ .

Jeśli mamy zbyt małą ilość gazu, aby móc zmierzyć jego ciepło spalania za pomocą aparatu Junkers'a, posługujemy się innym przyrządem np. przyrządem Union. Działanie jego polega na tym, że ciecz zawarta w płaszczu okalającym miejsce spalania się gazu rozszerza się tym silniej im większe jest ciepło spalania. Przyrząd kalibruje się przez spalenie pewnej ilości mieszaniny piorunującej otrzymanej przez elektrolizę zakwaszonej wody.

### P o p r a w k i   n a   z m i a n ę   o b j ę t o -

ś c i :

Wedle pierwszej zasady termodynamiki zmiana energii dowolnego układu przechodzącego od stanu A do stanu B nie zależy od drogi przejścia, a tylko od stanów A i B. Prawu temu podlegają zarówno przemiany cieplne izochoryczne, jak i izobaryczne. W przemianie izochorycznej  $/v = \text{const.}/$  układ nie wykonuje żadnej pracy, doznając jedynie zmian cieplnych, w przemianie izobarycznej  $/p = \text{const.}/$  zmiana energii składa się ze zmiany cieplnej oraz pracy równej:  $p/v_2 - v_1$ , gdzie  $p$  oznacza ciśnienie, a  $v_1$  i  $v_2$  objętości w stanie A i B.

P r z y k ł a d 4: Reakcja:  $2 \text{ CO} + \text{O}_2 = 2 \text{ CO}_2$  przebiega ze zmniejszeniem się objętości. Jeżeli spala się CO pod stałym ciśnieniem, np. w cylindrze pod ruchomym tłokiem, to przy spalaniu tłok opadnie. Aby układ

doprowadzić do objętości początkowej trzeba podnieść tłok, co wymaga pracy:  $p / v_1 - v_2 /$ . Różnica:  $U_p - p / v_1 - v_2 /$  równa się zatem ciepłu spalania w stałej objętości, jeśli  $U_p$  oznacza ciepło spalania pod stałym ciśnieniem

$$U_v = U_p - p / v_1 - v_2 /$$

Dla CO:  $/v_1 - v_2 / = 0,5$  mola, zaś  $Pv = RT = 1, 988.273 =$   
 $= 0,54$  Kcal/mol, czyli na 0,5 mola  $p / v_1 - v_2 / = 0,27$  Kcal.  
 więc  $U_p = U_v + 0,27$  Kcal.

Ponieważ ciepło tej reakcji wynosi 68 kal/mol, więc poprawka wprowadzona stanowi bardzo mały % i można ją pominąć nie popełniając znacześniejszego błędu.

Pewną rolę gra też zmniejszenie się objętości wywołane skropleniem się wody z gazów spalinowych.

**P r z y k ł a d 5.** Paliwo ciekłe ma ciepło spalania 10805 Kcal./kg. oraz skład : C - 87 % ;

H<sub>2</sub> - 13% , czyli: 72,5 moli C i 65 moli H. Wskutek skraplania się powstałych 65 moli H<sub>2</sub>O na 1 kg ropy zmniejsza się objętość gazów spalinowych, co daje pracę:  $p / v_1 - v_2 / = 0,54 \cdot 65 = 36$  Kcal. A więc  $U_p = U_v + 36 = 10805 + 36 = 10841$  Kcal. I tutaj wielkość poprawki pozwala nam zaniedbać jej wprowadzenie do obliczeń technicznych.

### O b l i c z a n i e c i e p ł a s p a l a n i a .

Niekiedy ciepło reakcji nie da się oznaczyć doświadczalnie np. ciepło spalania się C na CO. Ciepło takich reakcji obliczamy na podstawie prawa Hess a. Według tego prawa ciepło tworzenia się jakiegoś związku nie zależy od tego czy tworzy się on bezpośrednio, czy też reakcja przechodzi przez stadję pośrednie. A zatem ciepło spalania się C na CO<sub>2</sub> równa się sumie ciepła reakcyj :



Stąd:  $C + O_2 = CO_2 + Q$  , gdzie  $Q = Q_1 + Q_2$ ;

Znając  $Q$  i  $Q_2$  można obliczyć  $Q_1$  :

$$Q = 97,2 \text{ Kcal}; Q_2 = 68,0 \text{ Kcal}; Q_1 = 97,2 - 68,0 = 29,2 \text{ Kcal.}$$

Ciepło reakcji zależy od temperatury. Znając ciepło reakcji w pewnej temperaturze  $T_1$ , można je obliczyć w temperaturze  $T_2$  na podstawie znanego z termochemii prawa Kirchhofa:

$$C_1 - C_2 = \frac{Q_2 - Q_1}{T_2 - T_1} \quad \text{lub} \quad \frac{dQ}{dT} = C'_1 - C'_2 ; \quad \text{gdzie}$$

$Q_1$  i  $Q_2$  oznaczają ciepła reakcji w temperaturach  $T_1$  i  $T_2$ , a  $C_1$  i  $C_2$  są to średnie ciepła właściwe substratów i produktów reakcji w danych granicach temperatur. W ten sposób obliczono ciepła spalania się tlenku węgla i wodoru w wysokich temperaturach.:

	150	2000 <sup>o</sup>	3000 <sup>o</sup>
H <sub>2</sub>	57,6	53,2	43,9
CO	68,0	58,4	43,8

Oznaczenie wartości opałowej paliwa gazowego na zasadzie analizy:

Sposób ten praktykuje się często; nadaje się szczególnie dobrze do analizy paliwa gazowego, które jest mieszaniną związków chemicznych o indywidualnych ciepłach spalania. Dokładność takiego oznaczenia wartości opałowej gazu będzie tym większa, im mniej on zawiera składników trudnych do indywidualnego oznaczenia ilościowego /np. t.zw. ciężkie węglowodory/. Zwykle "ciężkie węglowodory" liczy się jako benzen.

Przykład 6.

Skład gazu		U molowe	U składników
H <sub>2</sub>	50%	57,6	28,8 Kal
CO	15	68,0	10,2
CO <sub>2</sub>	4		
Ciężkie węglowod.	1	799,0	7,9
CH <sub>4</sub>	20	212,0	42,4
N <sub>2</sub>	10		
	-----		-----
Razem	100		89,3 Kcal/mol

czyli /89,3 · 1000/ : 22,4 = 3987 Kcal/m<sup>3</sup>.

Należy tu jeszcze wprowadzić poprawkę na wodę skroploną:

Ze spalenia 0,5 mola	H <sub>2</sub>	powstaje 0,5 mola	H <sub>2</sub> O				
"	"	0,2 mola	CH <sub>4</sub>	"	0,4	"	"
Razem powstaje				0,9 mola H <sub>2</sub> O			

Poprawka wyniesie:  $0,9 \cdot 10,7 \text{ Kcal} = 9,6 \text{ Kcal}$ , gdzie liczba 10,7 wyraża molowe ciepło skraplania się wody /w °C/.

Wartość opałowa gazu wynosi więc:

$$U_1 = U - 9,6 = 79,7 \text{ Kcal/mol.}$$

$$\text{albo } /79,7 \cdot 1000/ : 22,4 = 3558 \text{ Kcal/m}^3.$$

Metody analizy paliwa gazowego polegają na przepuszczaniu gazu przez roztwory absorbujące kolejno poszczególne składniki: 1/ roztwór KOH pochłania CO<sub>2</sub>, 2/ dymiący kwas siarkowy, lub woda bromowa pochłaniają t.zw. ciężkie węglowodory, 3/ alkaliczny roztwór pyrogallolu lub fosfor pochłania tlen, 4/ roztwór chlorku miedziawego w kwasie solnym albo w amoniaku pochłania CO. Pozostały gaz składający się z H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> i N<sub>2</sub> poddaje się spaleniowi z nadmiarem powietrza nad rozżarzoną palladą; spala się tylko wodór. Pozostałość spala się w piecu wybuchowej i pochłania powstały CO<sub>2</sub>, oraz nadmiar tlenu. Z tych danych oblicza się ilość CH<sub>4</sub> i H<sub>2</sub> w gazie. Inny sposób oznaczenia H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> i N<sub>2</sub> polega na przepuszczeniu gazu nad CuO rozżarzanym do 300°, przy czym spala się tylko wodór i CO. Notuje się zmniejszenie objętości i przepuszcza gaz powtórnie do CuO rozżarzanym do temp. 600°. Spala się metan i z ilości CO<sub>2</sub> pochłoniętego w KOH oblicza się ilość CH<sub>4</sub> w gazie.

Do analizy służy biureta Bunte'go, pipeta Hempel'a lub aparat Orsat'a. Dokładny opis analizy i aparatów znajduje się w książce: "Analiza techniczna" Strużyńskiego.

Obliczenie wartości opałowej paliwa ciekłego na podsta-

## w i e a n a l i z y .

Napotykaemy tutaj na tę samą trudność, co w poprzednim wypadku, gdyż skład węgla jest jeszcze bardziej skomplikowany niż skład paliwa ciekłego i bardzo mało możemy dotąd o nim powiedzieć. Okazało się jednak, że ciepła tworzenia się związków, z których składa się węgiel kamienny, kompensują się nawzajem, tak że przy spalaniu, pierwiastki wchodzące w skład jego zachowują się pod względem termochemicznym tak, jak gdyby były w stanie wolnym. Na podstawie tego można ułożyć wzór na ciepło spalania i wartość opałową węgla kamiennego na zasadzie jego składu. Wzorów takich ułożono wiele, najczęściej stosuje się zmodyfikowany wzór Dulong'a, przyjęty przez związek inżynierów niemieckich, t. zw. "Verbandsformel":

$$U_1 = 81 C + 290 \frac{H}{8} + 25 S - 6 W$$

$U_1$  w Kcal/kg, dane: C, H, O, S, W oznaczają zawartości procentowe węgla, wodoru, tlenu siarki i wody w węglu. Wzór uwzględnia również ciepło skraplania się wody powstającej z wodoru zawartego w paliwie przez wprowadzenie współczynnika: 290 zamiast 341, odpowiadającego spalaniu na wodę ciekłą.

Wyniki obliczeń zgadzają się z dokładnością  $\pm 2-3\%$  z liczbami otrzymanymi drogą kalorymetryczną. Wzór związku inżynierów niemieckich nie nadaje się do obliczania wartości opałowej paliw bogatych w tlen, np. węgla brunatnych, torfu i drzewa.

Można oznaczyć również w przybliżeniu wartość opałową węgla na podstawie zawartości części lotnych  $V$  z wzoru Goutal'a :

$$U_1 = 82 C + a V,$$

w którym C oznacza % węgla w paliwie, zaś a jest współczynnikiem zależnym od V. Metoda ta jest mało dokładna.

**A n a l i z a p a l i w a s t a ł e g o** polega na l/ oznaczeniu składu elementarnego paliwa w piecu do spalań; oznaczyć można w ten sposób: C i H; azot oznacza się oddzielnie metodą Kjeldahla, siarkę metodą Eschki przez spalanie wobec MgO i Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, lub przez chwy-

tanie  $\text{SO}_2$  w  $\text{H}_2\text{O}_2$ , przy czym  $\text{SO}_2$  przechodzi w  $\text{SO}_3$ . 2/ Popiół ożracza się przez spalenie w muflii ogrzanej do  $800^\circ$ . 3/ Zawartość wilgoci oznacza się przez suszenie w ściśle określonych warunkach w  $107^\circ$ , lub przez oddestylowanie wody z ksylenem nasyconym wodą: woda zawarta w węglu zostaje zabrana przez destylujący ksylen i oddziela się w odbieralniku na zasadzie różnych ciężarów właściwych, po czym odczytuje się jej objętość. Metoda suszenia jest mniej dokładna, gdyż podczas tego procesu zachodzi częściowe utlenianie się węgla, oraz częściowa strata części lotnych, wskutek czego ciężar próbki zmienia się. Błędy te kompensują się częściowo. - 4/ Oznaczenie wydajności koksu i części lotnych odbywa się za pomocą próby Muck'a: ogrzewa się węgiel w tygielku platynowym przykrytym, dopóki nie przestaną palić się wydzielające się gazy. Bada stratę na ciężarze, oraz charakter koksu. W próbie Dołińskiego /polskie normy/ stosuje się tygielk kwarcowy.

Ważne jest właściwe pobranie próbki do analizy, często tkwi w tym źródło błędów. Dokładnie omawiają te kwestje normy Polskiego Komitetu Normalizacyjnego, P-101. - W praktyce fabrycznej analiza ogranicza się do oznaczenia wartości opałowej oraz popiołu i wilgoci. - Dla ścisłego rachunku niezbędne jest oznaczenie wodoru /analiza elementarna/, gdyż trzeba wiedzieć, ile  $\text{H}_2\text{O}$  powstanie przez spalenie i jaką wprowadzić poprawkę do wyników badań kalorymetrycznych. Jeśli się analizy elementarnej nie robi, przyjmuje się procent wodoru równy zawartości wodoru w podobnym gatunku węgla z tej samej kopalni, którego skład znany jest na podstawie analizy. W ten sposób popełnia się błąd niewielki.

### D y s o c j a c j a p r o d u k t ó w s p a - l a n i a .

Przy spalaniu paliwa nie wydzielą się całkowite ciepło spalania /lub wartość opałowa/. Przyczyną tego jest dysocjacja produktów spalania:  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  w wysokiej temperaturze:



Reakcje te są odwracalne i podlegają prawu działania mas. Równowaga przesuwa się na lewo lub na prawo, zależnie od ciśnienia i temperatury, zgodnie z regułą "przekory" le Chatelier-Braun'a. W obu powyższych reakcjach

dysocjacji towarzyszy zwiększenie się objętości i pochłanianie ciepła, zatem podwyższenie temperatury i zmniejszenie ciśnienia przesuną równowagę na prawo. W pierwszym wypadku układ podlega przemianie pochłaniającej ciepło i obniżającej temperaturę, w drugim - przemianie zwiększającej ilość cząsteczek i ciśnienie. W praktyce spalanie zachodzi w przybliżeniu pod stałym ciśnieniem /za wyjątkiem silników spalinowych/, zatem na dysocjację ma wpływ niemal jedynie temperatura. Można obliczyć teoretycznie stałą równowagi dla reakcji dysocjacji przy pomocy wzoru Van t Hoff a znanego z termochemii:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = - \frac{Q}{RT^2}$$

lub z wzoru dokładniejszego le Chatelier'a:

$$- \frac{A}{R} \cdot \frac{Q}{T} + N \ln P + N \ln K_c = \text{const.}$$

We wzorze Van't Hoff'a,  $K_p$  oznacza stałą równowagi reakcji pod stałym ciśnieniem  $T$  - temperaturę bezwzględną  $Q$  - ciepło reakcji,  $R$  - stałą gazową. We wzorze le Chatelier'a przyjmuje się  $Q$  za stałe/nieściśle/,  $N$  oznacza ilość cząsteczek, o którą powiększa się reagujący układ,  $A$  jest równoważnikiem mechanicznym ciepła. Iloraz  $A:R$  ma wartość  $427 \text{ kg.m/Kcal} : 0,848 \text{ kgm} = \text{około } 500$ .

Le Chatelier, Nernst i inni oznaczali stałe równowagi dla reakcji dysocjacji  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Na podstawie ich danych można obliczyć stopień dysocjacji w różnych temperaturach, posługując się wyżej podanymi wzorami. Wedle Nernsta stopień dysocjacji wynosi:

temp.  $\text{CO}_2$ ;  $p=1 \text{ atm}$ ;  $\text{CO}_2, p=0,1 \text{ atm}$ ;  $\text{H}_2\text{O}, p=1 \text{ atm}$ ;  $\text{H}_2\text{O}, p=0,1 \text{ atm}$ .

1500°	0,7%	1,3%	0,2%	0,5%
2000°	5,2%	9,5%	1,7%	3,2%

W palenisku  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  mają ciśnienie cząstkowe równe około  $0,1 \text{ atm}$ /odpowiadające zawartości 10% w gazach spalinowych/, z zamieszczonej tablicy Nernst'a wynika, że stopień dysocjacji w temperaturze zwykłych palenisk /1000°-1600°/ jest nieznaczny i straty w ten sposób powstałe są niewielkie. W miarę wzrastania temperatury straty te wzrastają.

O wiele większe znaczenie mają rozważania teorety-

czne nad równowagami chemicznymi reakcyj, zachodzących w generatorach gazu powietrznego i wodnego, w piecach szybowych etc. Główną rolę odgrywają tutaj reakcje następujące:

1/  $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C} + 39,2 \text{ Kcal}$ , reakcja ta zachodzi w górnej części wielkiego pieca do żelaza i w generatorach; jest ona egzotermiczna i równowaga przesuwana się na prawo w niskich temperaturach. Zjawisko to jest korzystne w wielkim piecu, gdyż mniej ciepła uchodzi w postaci  $\text{CO}$ , a niepożądane w generatorach, gdzie zależy nam na możliwie dużej ilości  $\text{CO}$ , a małej  $\text{CO}_2$ . Na podstawie równania Van t Hoff'a można było obliczyć stosunek  $\text{CO}:\text{CO}_2$  w nieobecności azotu i wobec azotu z powietrza użytego do spalania, jak to ma miejsce w praktyce:

temp.	Bez azotu			Wobec azotu		
	CO	CO <sub>2</sub>	CO:CO <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CO:CO <sub>2</sub>
500°	0,05	0,95	0,05	0,02	0,188	0,11
600°	0,23	0,77	0,30	0,12	0,128	0,94
700°	0,57	0,43	1,33	0,23	0,062	3,71
800°	0,67	0,33	2,03	0,29	0,026	11,2
900°	0,97	0,03	32,3	0,32	0,005	64,0
1000°	0,99	0,01	99,0	0,33	0,002	165

Jak widać, wobec azotu równowaga przesuwa się na lewo, co jest zgodne z regułą Le Chatelier-Braun'a: ciśnienia cząstkowe gazów przez zmieszanie z azotem zmniejszają się, zatem układ podlega przemianie zwiększającej ilość cząsteczek i ciśnienie.

2/  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2 + 10,6 \text{ Kcal}$ , reakcja ta zachodzi w generatorach gazu wodnego, oraz przy wyrobieniu wodoru z gazu wodnego, np. do fabrykacji syntetycznego amoniaku / t.zw. reakcja "Konwersji"/. I tutaj równanie Le Chatelier'a pozwala na obliczenia stężeń poszczególnych składników gazu, wyniki obliczeń zgadzają się z doświadczeniem, jak to stwierdził Damour. Tablica następująca przedstawia stosunki składników w gazie wodnym znajdują-

CO	0,296
H <sub>2</sub> O	0,142
CO <sub>2</sub>	0,089
H <sub>2</sub>	0,473
-----	
Razem	1,000

cym się w stanie równowagi w temperaturze 727<sup>o</sup>c, obliczone na podstawie wzorów wyżej omówionych.

Nie należy zapominać, że równania Van t Hoff a i le Chatelie-

r'a dotyczą stanu równowagi, a zatem układu znajdującego się w stanie statycznym. W rzeczywistości układ nie znajduje się w takim stanie, a dąży do niego z pewną określoną szybkością zależną od natury układu, stężeń reagentów i temperatury, a nie zależną od stanu równowagi. W miarę zbliżania się składu mieszaniny reagentów do składu określonego przez warunki równowagi, szybkość reakcji maleje, w miarę wzrastania temperatury szybkość rośnie. Tylko dla temperatur dostatecznie wysokich można przyjąć szybkość reakcji za nieskończenie wielką i uważać układ za znajdujący się zawsze nieskończenie blisko stanu równowagi.

Z tych względów dobór temperatury reakcji jest często bardzo ważny. Jako przykład można przytoczyć podgrzewanie gazu palnego zawierającego CO przed spalaniem /w regeneratorze/. Może tu przebiegać reakcja:

$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ , która jest egzotermiczna, a zatem równowaga przesuwa się na prawo w niższych temperaturach. Ponieważ reakcja ta jest niepożądana, więc staramy się dobrać takie warunki, w których wpływ jej najmniej daje się zauważyć. Stosowanie wysokich temperatur przesuwa co prawda równowagę na korzyść CO, lecz znacznie zwiększa szybkość reakcji. Dlatego korzystniejsze są temperatury niższe, w których dzięki małej szybkości reakcji nie dochodzi do stanu równowagi i stopień rozkładu CO jest mniejszy, niż w wypadku poprzednim, mimo mniej korzystnych warunków równowagi.

## B. Temperatura procesów spalania.

-----

Do wielu procesów technologicznych potrzeba wysokiej temperatury. Z jednej strony służy ona do przeprowadzania reakcji endotermicznych, których wydajność zwiększa się wraz z podwyższaniem temperatury, z drugiej do zwiększenia szybkości procesów, a co zatem idzie do zwiększenia wydajności fabrykacji w stosunku do czasu. Poza tym wysoka temperatura potrzebna jest do prowadze-

nia pewnych procesów zachodzących w ściśle określonej temperaturze, np. do topienia  $\text{SiO}_2$ , metali i td.

Sposoby otrzymania wysokich temperatur.

1/ Wdmuchiwanie powietrza przez warstwę paliwa stałego, jak np. w wielkim piecu. Ważne jest, aby spaliny zawierały mało wody, która zabiera dużo ciepła, dzięki czemu znacznemu ciepłu właściwemu, oraz aby stosować jak najmniejszy nadmiar powietrza. Dzięki wdmuchiwaniu powietrza reakcja spalania przebiega bardzo intensywnie na małej przestrzeni i to jest przyczyną znacznego podniesienia się temperatury. Zwiększona powierzchnia zetknięcia paliwa z powietrzem również sprzyja wzrostowi temperatury, albowiem spalanie przebiega intensywniej w tej samej przestrzeni.

2/ W podobny sposób można spalać gaz palny, wdmuchując do płomienia powietrze. Płomień zmniejsza się wtedy bardzo znacznie; ciepło koncentruje się w małej przestrzeni i temperatura silnie wzrasta. Na tej zasadzie opiera się budowa dmuchawki.

3/ Stosowanie paliwa gazowego i podgrzewanie powietrza służącego do spalania, najlepiej przy pomocy ciepła gazów odlotowych, oraz podgrzewanie samego gazu palnego. Na tym polega tak zwana rekuperacja i regeneracja ciepła gazów odlotowych stosowana w przemyśle na szeroką skalę. Podnoszenie temperatury tą drogą ma swój kres, powyżej którego nie opłaca się i staje się niedo-  
godne; powietrze bowiem i gaz rozszerzają się silnie pod wpływem ogrzania i trzeba by odpowiednio do ich dużej objętości budować bardzo duże komory spalaniowe.

4/ Spalanie paliwa w tlenie, zamiast w powietrzu, przy czym nie podgrzewa się azotu, więc temperatura wzrasta. Tlen był jednak za drogi, by mógł być używany do tego celu na większą skalę. Na małą małą skalę stosuje się tlen do dmuchawek tlenowodorowych i acetylenowych do spawania i cięcia metali.

Bardzo wysokie temperatury można otrzymać sposobami następującymi:

5/ W dmuchawce tlenowodorowej lub tlenoacetylenowej.

6/ Metodą termitową Goldschmidta polegającą na

reakcji:  $2 \text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{Fe} + 185 \text{ Kcal.}$

Ciepło tej reakcji nie ogrzewa gazów, jak w innych procesach spalania, a ciała stałe o małym cieple właściwym; dzięki czemu temperatura wzrasta bardzo znacznie /do  $3000^\circ$  /. Mieszanie Al i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zapala się lontem z magnezu metalicznego wetkniętego w kulkę z  $\text{BaO}_2$ . Metody termitowej używa się do spawania szyn i rur aparatury na wodę przegrzaną, oraz do otrzymania niektórych trudno-topliwych metali, których ciepło spalania jest duże /Cr, Mn/.

7/ W piecach elektrycznych, które zależnie od zasady działania dzielą się na: łukowe, oporowe i indukcyjne. W piecach łukowych czynnikiem ogrzewającym jest łuk Volty o temperaturze ponad  $3000^\circ$ , w piecach oporowych wydzielą się ciepło Joule'a prądu przepływającego przez opór /grzejkę/; oporem tym może być sam materiał poddawany ogrzewaniu; w piecach indukcyjnych wytwarza się prądy indukcyjne w materiale ogrzewanym, które rozgrzewają go do wysokiej temperatury. Zależnie od rodzaju prądu zasilającego taki piec, różni się piece niskiej i wysokiej częstotliwości.

Przybliżone temperatury panujące w najważniejszych aparatach przemysłu chemicznego:

Gazy w kominie:	około	$300^\circ$
Aparat kontaktowy do syntezy $\text{SO}_3$ :	"	$450^\circ$
" " " " $\text{NH}_3$ :	"	$600^\circ$
Gaz uchodzący z generatora:	"	$700^\circ$
Piec do wypalania pirytu:	"	$750^\circ$
Aparat do utleniania $\text{NH}_3$ /Frank-Caro/:	"	$900^\circ$
Palenisko kotłowe:		$1000-1200^\circ$
Piec hutniczy do cynku:	"	$1100^\circ$
Piec w gazowni:	"	$1200^\circ$
Piec cementowy, szklarski i do porcelany:	"	$1450^\circ$
Piec do stali/Siemens-Martin a/:	"	$1500^\circ$
Piec wielki do żelaza, pas dysz:		$1600-2000^\circ$
piece łukowe do utleniania azotu, fabrykacji karbidu etc.:	ponad	$3000^\circ$

Pomiary temperatur wysokich:

Termometr rtęciowy nadaje się do mierzenia temperatury.  
Techn. chem. nieorg. 3.

ratur nie przekraczających 6000°, do tego celu wykonany być musi z trudnotopliwego szkła borowego i wypełniony nad rtęcią azotem.

Termometr gazowy zawierający wodór w naczyniu kwarcowym, lub platynowym może służyć do temperatury około 1700°, powyżej której  $\text{SiO}_2$  i Pt topią się. Przyrząd ten nie nadaje się do celów technicznych.

Termometr elektryczny ma bardzo rozległe zastosowanie. Używa się go w postaci ogniwa termoelektrycznego /termopary/, złożonego z dwóch drutów zlutowanych na końcu ze sobą. Do pomiarów temperatur niższych stosuje się druty z metali nieszlachetnych np. żelaza i konstantanu, albo niklu i srebra, do temperatur wysokich używa się termopar szlachetnych złożonych z platyny i 10% stopu rodu lub irydu z platyną, wycechowanych do 1600°. Na innej zasadzie oparte są termometry oporowe: opór przewodnika zmienia się wraz ze zmianą temperatury. Przewodnik ten, najczęściej w postaci drutu platynowego włącza się w mostek Wheatstone'a. Znając zależność między oporem a temperaturą, łatwo oznaczyć tę ostatnią.

Do pomiaru temperatur wysokich służą też stopy metali szlachetnych np. Au i Pt o ściśle określonej temperaturze topliwości, oraz stożki Seger'a sformowane z mieszanin kaolinu z tlenkiem glinu, lub dla niższych temperatur z kaolinu i domieszek topników, t.j. ciał obniżających temperaturę topliwości. Stożki te mięknią w wysokiej temperaturze i wierzchołek ich pochyla się na bok. Wstawia się kilka stożków do pieca na wspólnej podstawie i obserwuje, który z nich dotknie wierzchołkiem podstawy. Odpowiadająca mu temperatura mięknięcia może być przyjęta za temperaturę panującą w piecu. Metoda ta jest niezbyt dokładna.

Można też stosować metodę kalorymetryczną: Kawałek niklu trzymany w piecu przez pewien czas, wrzuca się następnie do kalorymetru, w którym można zmierzyć oddaną ilość ciepła i obliczyć temperaturę początkową niklu.

Najprościej mierzy się temperatury wysokie przy pomocy pyrometrów optycznych, których zasada oparta jest na prawie Stefana, głoszącym, że natężenie promieniowania ciała idealnie czarnego jest wprost proporcjonal-

ne do 4-ej potęgi temperatury bezwzględnej. Obserwuje się promieniowanie pochodzące z pieca, którego wewnątrz uważamy za ciało idealnie czarne i porównujemy się pewną część widma, np. czerwoną z tą samą częścią widma promieniowania o znanym natężeniu /metoda fotometryczna/. W pyrometrze Holberna i Kurlbauma obserwuje się rozżarzoną nić żarówki na tle ciała świecącego, którego temperaturę należy zmierzyć, przy czym dobiera się takie natężenie prądu, aby nić znikła na tle tego ciała. Z natężenia prądu można oznaczyć temperaturę, jeśli uprzednio przyrząd wycechować.

Często ocenia się temperaturę "na oko" z barwy żaru. Żar ciemno-czerwony zaczyna się w  $500^{\circ}$ , żółty w  $1000^{\circ}$  biały w  $1200^{\circ}$ . Oczywiście sposób ten jest bardzo niedokładny.

### O b l i c z a n i e   t e m p e r a t u r y s p a l a n i a :

Temperaturę spalania gazu w naczyniu zamkniętym można obliczyć, oznaczając maksymalne ciśnienie podczas spalania. Odpowiada ono rozgrzaniu się całego gazu do temperatury spalania. Z tego ciśnienia można obliczyć na podstawie praw gazowych temperaturę spalania, lub też znając ciepło spalania, obliczyć ciepło właściwe gazów, jak to robił le Chatelier. Mając zaś ciepło spalania i ciepło właściwe gazów spalinowych, można obliczyć temperaturę spalania każdej reakcji. Zakładamy przy tym, że spalanie zachodzi adiabatycznie, co jest dość ścisłe, jeśli proces przebiega szybko.

N a j p r o s t s z y   w z ó r   p o z w a l a -  
j ą c y   o b l i c z y ć   t e m p e r a t u r ę  
s p a l a n i a   m a   p o s t a ć :

$$t = \frac{U}{C}$$

U oznacza ciepło spalania, C - pojemność cieplną gazów spalinowych. Jak widać temperatura spalania nie zależy jedynie od ciepła spalania, a od stosunku:  $U:c$ , zatem zdarza się, że gaz o mniejszym ciepłe spalania od drugiego gazu ma wyższą od niego temperaturę spalania, na przykład:

Gaz	U	t
H <sub>2</sub>	57,6 Kcal/mol	1960 <sup>o</sup>
CH <sub>4</sub>	212 Kcal/mol	1850 <sup>o</sup>

Powodem tego jest mniejsza ilość i pojemność ciepła na spalin przy spalaniu wodoru.

Wyżej podany wzór na temperaturę spalania daje wartości za wysokie. Powodem tego są straty ciepła zachodzące przy spalaniu, inaczej mówiąc proces spalania nie jest adiabatyczny. Straty powstają dzięki przewodnictwu, konwekcji i promieniowaniu. Można je zmniejszyć, stosując dobrą izolację paleniska.

Straty przez promieniowanie. Jest to t.zw. promieniowanie chemiczne, o którym była już wyżej mowa. Helmholtz stwierdził, że ilość wypromieniowanej energii jest wprost proporcjonalna do ilości CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O, powstających w reakcji: przy spalaniu H<sub>2</sub> na H<sub>2</sub>O wypromieniowuje 1,66 Kcal. przy spalaniu CO do CO<sub>2</sub> 3,96 Kcal. Ilość energii wypromieniowanej przy spalaniu innych ciał składających się z C i H można obliczyć na podstawie danych powyższych.

Okazuje się zatem, że gaz wypromieniowuje różne ilości energii, zależnie od swego składu, np. wodór 2,9%, tlenek węgla 5,8%. Ważna jest pod tym względem zawartość CO. Fakt ten znalazł zastosowanie w piecach, w których mamy ogrzewanie bezprzeponowe, np. w piecach do stali Siemens-Martin a. Mając do wyboru dwa gazy o tej samej wartości opałowej, a o różnej zawartości CO, lepiej stosować gaz bogatszy w CO, gdyż energia wypromieniowana udziela się najszybciej ciałom ogrzewanym pod postacią energii cieplnej.

Metoda le Chatelier'a pozwala oznaczyć temperaturę spalania rachunkowo, lub graficznie, nie uwzględnia przy tym ciepła wypromieniowanego, daje więc temperatury spalania wyższe od rzeczywistych. Obliczenie odbywa się na podstawie wzoru:

$$Q = a \frac{T - T_0}{1000} + b \frac{T^2 - T_0^2}{1000}$$

w którym  $Q$  oznacza ciepło oddane przez gaz oziębiony od temperatury /bezwzględnej/  $T$  do  $T_0$ , a jest współczynnikiem stałym i równym 6,5,  $b$  jest różne dla różnych gazów i wynosi:

dla  $CO, N_2, H_2, O_2$  : 0,6; dla  $H_2O$  : 2,9; dla  $CO_2$  : 3,7;

dla  $CH_4$  : 6,0. Liczby te, podane przez le Chatelier'a, na podstawie **nowszych** badań uległy nieznacznym zmianom, można jednak bez obawy popełnienia większego błędu posługiwać się nimi. Wartość  $Q$  dla różnych gazów i różnych temperatur  $T$  przy  $T_0 = 273^\circ = 0^\circ C$  podaje tablica le Chatelier'a:

/patrz tablica str. 38/

Liczby powyższe niezbędne są do układania bilansów cieplnych procesów spalania, do czego niezbędna jest znajomość ilości ciepła pobieranej lub oddawanej przez gazy, których temperatura ulega zmianie. Ciepło właściwe gazów nie jest wielkością stałą, rośnie ono wraz ze wzrostem temperatury, przy czym przyrost ten nie jest naogół proporcjonalny do przyrostu temperatury. Musimy zatem posiadać **sposób** na obliczenie zmiany zawartości ciepła dowolnego gazu w dowolnych granicach temperatur. Stosujemy odpowiednie wartości  $T$  i  $T_0$ , po czym obliczamy  $Q$ . Jeśli założyc, że temperatura  $T_0 = 0^\circ C$ , to otrzymamy liczby podane w tablicy. W praktyce temperatura  $T_0$  /temp. otoczenia/ waha się zwykle w granicach od  $-20^\circ$  do  $+30^\circ$  dlatego też, czerpiąc dane z tablicy, popełniamy naogół pewien błąd, który przy układaniu bilansów nie gra żadnej roli: różnica ciepła ogrzania gazów od  $0^\circ$  do temperatury otoczenia występuje bowiem zarówno po stronie zysków /ciepło wprowadzonego paliwa i powietrza/ jak i strat /ciepło gazów odlotowych/.

Postępując odwrotnie, t.j., znając  $Q$  i  $T_0$ , możemy obliczyć ze wzoru le Chatelier'a temperaturę spalania dowolnego gazu palnego o znanym składzie. Dla wodoru spalanego bez nadmiaru powietrza schemat obliczenia przedstawi się w sposób następujący:



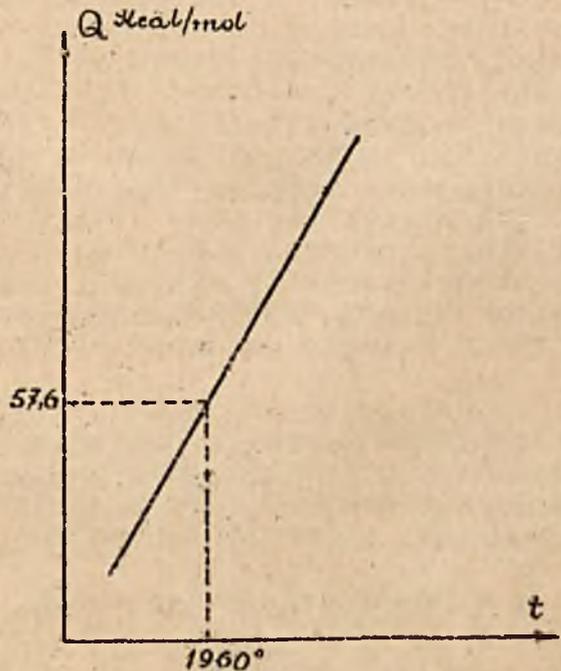
$$57,6 = 3 \cdot 6,5 \frac{T-273}{1000} + 2,9 \frac{T^2-273^2}{1000^2} + 2 \cdot 0,6 \frac{T^2-273^2}{1000^2};$$

Tablica do str. 37.

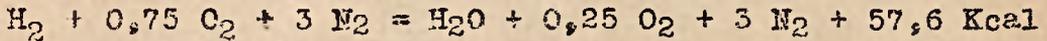
Q w temp. °C:	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO:	1,39	2,82	4,31	5,82	7,43	9,05	10,7	12,5	14,2	16,0
H <sub>2</sub> O	1,73	3,69	5,87	8,23	10,98	13,87	17,0	20,3	23,9	27,8
CO <sub>2</sub>	1,85	3,99	6,44	9,07	12,42	15,55	19,2	23,1	27,2	31,9

stąd można obliczyć T. Zamiast rozwiązywać to równanie, /rys. 3/, lepiej zastosować metodę graficzną: na osi pionowej odkłada się wartości Q dla mieszaniny gazów spalinowych, w danym wypadku dla H<sub>2</sub>O + 2 N<sub>2</sub>, na osi poziomej temperatury mieszaniny gazowej. Na podstawie wzoru le Chatelier'a wyznacza się krzywą zależności Q od t, z której można szybko odczytać temperaturę spalania w danym wypadku = 1960°

Jeśli spalamy z nadmiarem powietrza, to należy wprowadzić go do równań spalania Np przy spalaniu wodoru z nadmiarem n = 1,5 rów-



nanie przybierze postać:



Rzecz jasna, że w tym wypadku skutek powiększenia pojemności cieplnej spalin, temperatura spalania musi ulec obniżeniu. Wpływ nadmiaru powietrza na temperaturę spalania ilustruje następujące zestawienie dla czystego węgla:

Współczynnik nadmiaru:	0 /tlen/	1 /powietrze/	1,5	2	2,5
Temperatura spalania:	6100°	2040°	1500°	1200°	980°

Ekonomia spalania:

K o s z t y p a l i w a odgrywają bardzo poważną rolę w bilansie przeważnej części przedsiębiorstw przemysłowych; stąd powstała dążność do jaknajbardziej ekonomicznego wyzyskania paliwa.

R a c j o n a l n e w y z y s k a n i e p a l i w a polega na:

1/ wykorzystaniu w jak największej mierze jego wartości opałowej, oraz na:

2/ wyzyskaniu paliwa, jako surowca chemicznego.

Do pierwszego celu prowadzi należyty dobór paliwa dla danego celu, wybór sposobu spalania, regeneracji ciepła, paleniska i jego obsługi etc. Do celu drugiego prowadzi przerób paliwa na inne jego postaci z wyzyskaniem produktów ubocznych, jak na przykład smoły i amoniaku w gazowniach i koksowniach.

W y d a j n o ś ć s p a l a n i a jest miarą ekonomii w znaczeniu punktu/1/. Wydajnością spalania nazywamy stosunek ilości energii cieplnej zużytkowanej do pewnego celu, do ilości energii wydzielonej podczas procesu spalania. Różnica tych dwóch wielkości stanowi straty.

Z r ó d ł a s t r a t przy spalaniu w pale-

niskach są następujące:

1/ straty w ciepłe gazów kominowych, których nie da się uniknąć, gdyż gazy odlotowe muszą mieć dostatecznie wysoką temperaturę /około 300°/ dla wytworzenia ciągu.

2/ Straty przez niezupełne spalanie węgla, polegające na okluzji węgla w żużlu, na powstawaniu CO i sadzy.

3/ Straty przez promieniowanie i przewodnictwo trudne do całkowitego usunięcia, nieraz konieczne, np. przy chłodzeniu ścian wielkiego pieca wodą ze względu na trwałość materiału. Są one tym mniejsze, im proces przebiega szybciej.

4/ Straty przez gorące substancje wychodzące z pieca, np. szkło. W wielu wypadkach można ich uniknąć, stosując wymianę ciepła materiału opuszczającego piec z gazami dążącymi do spalania np. w piecu Hoffmann a.

Poza tym mamy straty w silnikach przy zamianie energii cieplnej na mechaniczną /maszyna parowa/, lub chemicznej na mechaniczną /silnik spalinowy/. Straty te są bardzo znaczne, wynoszą co najmniej 65% energii wprowadzonej, a uniknąć ich się nie da, gdyż są związane z zasadą działania silników i z normalnymi warunkami, w których one pracują.

W wielu wypadkach poważną rolę grają straty kominowe, są one tym większe, im wyższa jest temperatura gazów odlotowych:

Przykład 7. Obliczenie wydajności spalania czystego węgla bez nadmiaru powietrza dla następujących temperatur gazów odlotowych: 300°, 1000°, 1500°.



Temperatura gazów kominowych:	300°	1000°	1500°
Ciepło zabrane przez CO <sub>2</sub>	2,9	12,4	21,1
" " " 4 N <sub>2</sub>	8,4	29,7	46,4
Razem:	11,3	42,1	67,5

x/ Z tablicy le Chatelier'a.

Strata:  $\frac{11,3}{97,2} = 0,12$     0,43    0,69

Wydajność spalania:  $1 - 0,12 = 0,88$     0,57    0,31

Również zwiększają się straty ze zwiększaniem się nadmiaru powietrza, jak to ilustruje tablica wydajności spalania:

Temp. gazów odlotowych	Współczynnik nadmiaru				
	1,00	1,25	1,50	2,00	2,50
15°	1	1	1	1	1
300°	0,88	0,86	0,82	0,78	0,72
1000°	0,57	0,47	0,37	0,19	0
1500°	0,31	0,16	0,01	0	0

B i l a n s y    p r o c e s ó w    s p a l a n i a .

Przy badaniu wydajności spalania i strat układa się zestawienia zwane bilansami energetycznymi, względnie cieplnymi. Niżej podany będzie schemat bilansu kotła parowego.

B i l a n s    k o t ł a    p a r o w e g o  
/na 1 kg. węgla/:

-----

1/ Węgiel:  
wartość opałowa oznaczona doświadczalnie: 7560 Kcal/kg  
" " obliczona ze wzoru: 7574 "

2/ Wydajność pary: 1745 kg. węgla daje 15159 kg. pary o ciśnieniu 8,8 atm. /założenie/. Temperatura wody zasilającej wynosi 18°. 1 kg. węgla daje zatem 15159:1745 = 8,687 kg. pary. Na wytworzenie takiej ilości pary nasyconej o ciśnieniu 8,8 atm. z wody o temperaturze + 18°C należy zużyć ilość ciepła, dającą się obliczyć ze wzoru Regnault a :  $W / 605,5 + 0,305 t - t_0 /$ , w którym W

oznacza ilość wody w kg /= 8,687/; t - temperaturę pary nasyconej, w danym wypadku odpowiadającą ciśnieniu 8,8 atm. /= 174°C/;  $t_0$  - temperaturę wody zasilającej /= 180/ . Ilość ciepła dostarczonego wodzie wynosi:

$$8,687 /605,5 + 0,305 \cdot 174 - 18/ = 5560 \text{ Kcal.}$$

Jest to ciepło wykorzystane, t.j. licznik ułamka określającego wydajność. Mianownik ma wartość: 7560 Kcal.

Wydajność kotła wynosi:  $\frac{5560}{7560} = 0,736.$

3/ Strata kominowa:  
temperatura gazów kominowych: 290°  
ilość ciepła zabranego =  $\Sigma Q$  gazów spal. =  
= 1181 Kcal. czyli 0,156  
-----

4/ Części niespalone: na 1 kg. węgla nie spala się 26,9 gr. C o wartości opałowej 218 Kcal, co wynosi:  
0,029  
-----

5/ Straty w CO: 76 Kcal na 1 kg. węgla,  
czyli 0,001  
-----

6/ Straty przez promieniowanie i przewodnictwo:  
z różnicy.

Zestawienie bilansu:

Ciepło zużytkowane:	0,736
Straty kominowe:	0,156
"  przez niespalony węgiel:	0,029
"  "  "  CO:	0,001
"  "  promieniowanie i przewodnictwo:	0,069
	-----
Razem:	1,000

Plaga dymowa. Wraz z rozwojem techniki nabrała znaczenia plaga dymu, zwłaszcza w większych ośrodkach przemysłowych. Zagadnienie to próbowano niejednokrotnie rozwiązać, obmyślając środki zaradcze, ale nie osiągnięto celu w zupełności. Dym z palenisk przemyś-

lowych zawiera gazy spalinowe częściowo nieszkodliwe dla istot żywych, t.j.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , częściowo szkodliwe np.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ . Zwłaszcza rośliny są bardzo czułe na obecność tych gazów w atmosferze, co objawia się chorobami i powolnym ich zamieraniem; także szkodliwie działają kwaśne gazy na materiały budowlane i metale. Oprócz gazów dym zawiera sadze zawieszane w powietrzu, zaciemniająca atmosferę i brudząca przedmioty na których osiadają.

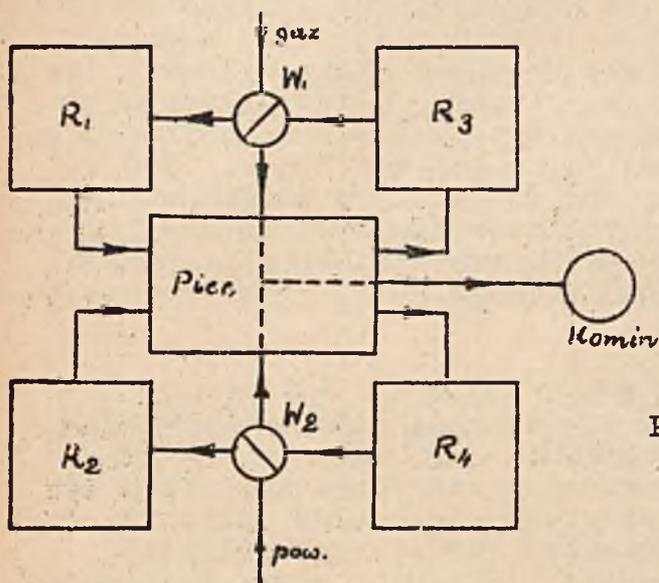
Najbardziej daje się we znaki plaga dymowa w Anglii Tam też ukazały się po raz pierwszy ustawowe przepisy dla przemysłu, ograniczające wypuszczanie szkodliwych gazów w powietrze / ustawa "o alkaliach" z r. 1863 i 1881 /. Przyczyniły się one do lepszego zużytkowania gazowych produktów niektórych fabrykacji, które dawniej wypuszczano w powietrze, np.  $\text{SO}_2$  przy prażeniu siarczków,  $\text{HCl}$  przy fabrykacji kwasu solnego,  $\text{SiF}_4$  przy wyrobie superfosfatu, etc.

S p o s o b y u s u w a n i a s t r a t p r z y s p a l a n i u polegają głównie na wyzyskaniu ciepła gazów kominowych, co opłaca się tym bardziej, im wyższą temperaturę one posiadają. Pczatym staramy się unikać strat przez niezupełne spalanie się paliwa, tworzenie się  $\text{CO}$ , sadzy etc., oraz ograniczyć straty przez promieniowanie i przewodnictwo, stosując odpowiednie materiały do budowy palenisk i pieców oraz zwiększając szybkość prowadzenia procesów. W pewnych piecach wyzyskujemy również i ciepło substancji gorących, opuszczających piec, z czym spotykamy się jeszcze w dalszych rozdziałach /piec szybowy, Hoffmann'a, tunelowy etc./

O g r z e w a n i e g a z a m i o d l o t o - w y m i zastosowano do wyzyskania ciepła w nich zawartego, np. gazy z pieca gazowniczego syst. Glover-West prowadzi się pod kotły parowe, w metodzie Leblanc'a fabrykacji sody używano gazów odletowych do odparowywania roztworu sody, etc. Należy przy tym zostawić pewną ilość ciepła w gazach kominowych ze względu na temperaturę konieczną do wytworzenia ciągu /około  $300^\circ$  /. Sposoby te mają tę wadę, że uzależniają od siebie czynności, które często przy normalnym biegu produkcji nie są ze sobą związane i ewentualne zaburzenia w działaniu jednej części instalacji pociągają za sobą zakłócenia biegu drugiej części.

Przykład: stary sposób wytwarzania tlenków azotu w procesie komorowym wyrobu  $H_2SO_4$  przez ogrzewanie  $NaNO_3$  z  $H_2SO_4$  w kanałach pieca pirytowego./p. n./.

Metoda regeneracji pozwoliła na racjonalne wyzyskanie ciepła gazów kominowych. Polega ona na podgrzewaniu bezprzeponowym powietrza i gazu dążącego do spalania



Rys.4.

przy pomocy ciepła gazów odlotowych wedle schematu przedstawionego na rysunku 4. Gaz palny i powietrze przechodzą przez komory R<sub>1</sub> i R<sub>2</sub> wyłożone cegłami ogniotrwałymi, uprzednio nagrzane do wysokiej temperatury przez gazy spalinowe, dążące do komina.

Podgrzane gazy reagują ze sobą w piecu, wytwarzając wysoką temperaturę, gazy spalinowe dążą przez komory R<sub>3</sub> i R<sub>4</sub> do komina, nagrzewając wypełnienie tych komór. Po pewnym czasie komory

R<sub>1</sub> i R<sub>2</sub> ostygną, a R<sub>3</sub> i R<sub>4</sub> nagrzeją się znacznie. Wtedy zmienia się kierunek przepływu gazów: puszcza się gaz i powietrze przez R<sub>3</sub> i R<sub>4</sub>, a gazy spalinowe przez R<sub>1</sub> i R<sub>2</sub>. Odbywa się to przy pomocy odpowiednich wentyli, oznaczonych schematycznie na rysunku W<sub>1</sub>, 2/. Zmiana kierunku gazów odbywa się okresowo.

Oczywiście regenerację można stosować tylko do paliwa gazowego; jest to jedną z głównych zalet tego paliwa:

Regeneracja znajduje zastosowanie w wielu urządzeniach technicznych, w których panuje wysoka temperatura, np. w piecach Siemens-Martin a do stali, w piecach ceramicznych i szklarskich etc. Na podobnej zasadzie regeneruje się ciepło gazu odlotowego z pieca wielkiego do żelaza /patrz : metalurgia żelaza/: gaz wielko-

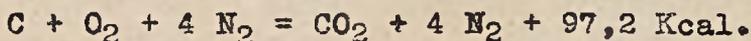
piecowy spala się w kanale aparatu Cowpera; energia chemiczna zawartego w gazie CO wyzwala się jako energia cieplna. Gorące gazy spalinowe podgrzewają wypełnienie regeneratora, po czym dążą do komina. Po pewnym czasie bieg się odwraca: powietrze dostarczane przez dmuchawy nagrzewa się od wypełnienia aparatu Cowpera i zasila dysze wielkiego pieca. Aparat Cowpera jest więc połączeniem paleniska gazowego z regeneratorem.

**M e t o d a r e k u p e r a c j i** polega na przeponowym ogrzewaniu powietrza, t.j. służącego do spalania gazu, przy pomocy ciepła gazów spalinowych. Ogrzewanie odbywa się poprzez szamotowe ścianki systemu kanałów, stosuje się zasadę przeciwprądu. Nie ma tu zmiany kierunku gazów, tak jak w regeneratorach.

**W z r o s t w y d a j n o ś c i** przy stosowaniu regeneracji i rekuperacji ilustrują przykłady następujące:

**P r z y k ł a d 8. a/** Spalamy czysty węgiel bez nadmiaru powietrza /1 mol/, obliczamy wydajność spalania dla temperatur gazów kominowych: 1000° i 1500°.

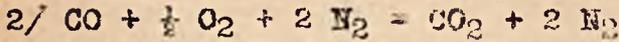
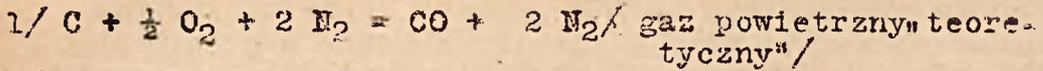
Reakcja przebiega wedle wzoru:



Uwzględniając zawartości ciepła gazów w powyższych temperaturach, zamieszczone w tablicach le Chatelier'a można obliczyć ilość ciepła doprowadzoną przez gazy kominowe, analogicznie jak w przykładzie VII:

	$t = 1000^\circ$	$t = 1500^\circ$
Ciepło uniesione przez gazy.	42,1 Kcal.	57,5 Kcal
Strata wynosi	0,43.	0,69.
Wydajność spalania:	1-0,43 = 0,57	1-0,69 = 0,31

**b/** Zgazowujemy węgiel w generatorze bez strat i spalamy otrzymany teoretyczny gaz powietrzny bez nadmiaru powietrza, stosując rekuperację ciepła. Reakcja spalania rozpada się na dwie fazy:



Ponieważ zakładamy w reakcji /1/ straty = 0, więc wydzielili się ta sama ilość ciepła przy spalaniu gazu, co w wypadku /a/, t.j. 97,2 Kcal.

Podgrzewamy powietrze wtórne  $\frac{1}{2} O_2 + 2 N_2$  do temp. 1000° i 1500°.

Ciepło odzyskane przez podgrzanie powietrza:

	do 1000°	do 1500°
$\left. \begin{matrix} \frac{1}{2} O_2 \\ 2 N_2 \end{matrix} \right\}$	18,6 Kcal.	29,0 Kcal.

Straty:  $\frac{42,1 - 18,6}{97,2} = 0,24$        $\frac{67,5 - 29,0}{97,2} = 0,40;$

Wydajność spalania:  $1 - 0,24 = 0,76;$        $1 - 0,40 = 0,60$

c/ Postępujemy jak w wypadku /b/, ale podgrzewamy oprócz powietrza wtórnego także i gaz dążący do spalania od 800° do 1500°.

Ciepło odzyskane przez podgrzanie gazu  $/CO+2N_2/$ : 17,34 Kcal

Straty w 1500°:  $\frac{67,5 - 29,0 - 17,3}{97,2} = 0,22$

Wydajność spalania:  $1 - 0,22 = 0,78$

Przykład powyższy jest uproszczony, ponieważ w praktyce mamy straty w generatorach, spalamy paliwo zawierające nie tylko sam węgiel, a także i inne pierwiastki, oraz stosujemy zawsze pewien nadmiar powietrza.

Przykład 9. Bilans rekuperacji ciepła pieca gazowniczego:

a/ Wydajność spalania gazu generatorowego z koksu

bez stosowania regeneracji.

Wartość opałowa koksu wynosi 7500 Kcal/kg.

Straty w generatorze i w piecu / promieniowanie i przewodnictwo/ wynoszą 0,2.

Obliczenie ilości i składu gazów z 1 kg. koksu  
/n = 1,2/:

Analiza gazu generatorowego:

CO	0,27 /
H <sub>2</sub>	0,08/
CO <sub>2</sub>	0,05/
N <sub>2</sub>	0,60/
H <sub>2</sub> O	0,02
Razem	----- 1,02

Skład spalin z tego gazu:

$$\text{CO}_2 : 0,27 + 0,05 = 0,32$$

$$\text{H}_2\text{O} : 0,08 + 0,02 = 0,10$$

$$\text{N}_2 : 0,60 + 0,135 + 0,04 / 0,4 \cdot 1,2 = 1,44$$

$$\text{O}_2 : 0,135 + 0,04 / 0,2 = 0,035$$

Koks zawiera 90% C, zatem w 1 kg. znajduje się

900 gr. albo  $\frac{900}{12} = 75$  moli. Z 1 mola C powstaje 1 mol

CO<sub>2</sub>, zatem z 75 moli C powstanie

$$\text{CO}_2 \quad 75,0 \text{ moli}$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad /0,10 : 0,32/ \cdot 75 = 23,4 \text{ mola}$$

$$\text{N}_2 \quad /1,44 : 0,32/ \cdot 75 = 338 \text{ moli}$$

$O_2$   $\cdot$   $/0,035:0,32/ \cdot 75 = 8,2$  mola  
 Temperatura gazów kominowych wynosi  $1000^{\circ}$ , ilości ciepła zabrane przez gazy w tej temperaturze można obliczyć, jak wyżej:

		Ilość ciepła zabrana
$CO_2$	:	$12,42 \cdot 75 = 931,5$ Kcal.
$H_2O$	:	$10,98 \cdot 23,4 = 257,0$ Kcal.
$N_2, O_2$	:	$7,43 \cdot 346,2 = 2572,3$ Kcal.
		-----
		3760,8 Kcal.

Strata w gazach kominowych wyniesie zatem

$$/3760,8 : 7500/ = 0,502 \text{ / Razem}$$

Strata na promieniowanie i przewodnictwo /całego układu/ :  $0,200/ \quad 0,702$

Wydajność spalania:  $1 - 0,702 = 0,298$   
 -----

b/ Wydajność spalania gazu generatorowego z zastosowaniem rekuperacji w postaci podgrzewania powietrza wtórnego do  $750^{\circ}$  :

Ilość powietrza wtórnego:

$$= 245 \text{ moli} \quad 1,2 \cdot 5 / 0,135 + 0,04 / \cdot 75 : 0,32 =$$

Ilość ciepła pobrana przez powietrze wtórne:

$$245 \cdot 5,45 = 1335,3 \text{ Kcal}$$

Straty:  $/3760,8 - 1335,3/ : 7500 + 0,2 = 0,523$

Wydajność spalania:  $1 - 0,523 = 0,477$   
 -----

Wzrost wydajności wynosi więc:  $0,477 - 0,298 = 0,179$

Oszczędność paliwa uzyskaną przez zastosowanie regeneracji ciepła można obliczyć na podstawie rozumowania następującego: Oznaczamy przez A i A' wydajności spalania bez regeneracji i z regeneracją;

$A = \frac{P}{P_z}$ ,  $A' = \frac{P'}{P'_z}$ , gdzie P jest to ilość paliwa teoretycznie potrzebna do wytworzenia wykorzystanej ilości energii, a  $P_z$  i  $P'_z$  są to ilości paliwa zużyte w rzeczywistości do tego samego celu. Oszczędność paliwa wyrazi się przy pomocy wzoru:  $\frac{P_z - P'_z}{P_z}$ ; z wzorów

poprzednich wynika:  $A : A' = \frac{P'}{P_z} : \frac{P}{P'_z}$ , t.j. że wydajności spalania są odwrotnie proporcjonalne do ilości zużytego paliwa, oraz:

$$\frac{P_z - P'_z}{P_z} = 1 - \frac{P'_z}{P_z} = 1 - \frac{A}{A'} = \frac{A' - A}{A'}$$

Obliczona dla przykładu IX oszczędność paliwa wyniesie:

$$\frac{0,477 - 0,298}{0,477} = \frac{0,179}{0,677} = 0,38$$

Wynik ten zgadza się z praktyką, w której dzięki zastosowaniu regeneracji zmniejszono ilość zużywanego paliwa na odgazowanie 1 tonny węgla z 200 kg koksu na 120 kg. a nawet mniej. Oszczędność paliwa wynosi:

$$\frac{200 - 120}{210} = \frac{80}{210} = 0,38$$

Jeszcze większą oszczędność paliwa i większy wzrost wydajności daje regeneracja w piecach, w których panuje wyższa temperatura np. w piecu Siemens-Martin a, szklarskim etc.

Przykład 10 Bilans pieca Siemens-Martina /uproszczony/ :

Spalamy koks o tym samym składzie i wartości opałowej.  
Techn. chem. nieorg. 4

łowej, co w przykładzie IX /90% C,  $U' = 7500 \text{ Kcal/kg/}$ , otrzymujemy gaz generatorowy, który spalamy, jak wyżej. Temperatura gazu wychodzącego z generatora wynosi  $700^{\circ}$ , temperatura gazów odlotowych  $1550^{\circ}$ .

A. Bilans bez stosowania regeneracji:

a/ Strata w żużlu /na podstawie analizy/ 0,012

b/ Ciepło namacalne gazu generatorowego:

Z 1 kg. koksu /900 gr.C, albo 75 moli C/ powstaje:

	moli	ciepło uniesione przez gaz genera- torowy:
$\text{CO}_2 + \text{CO}$	75	
$\text{CO}_2: \frac{75 \cdot 0,05}{0,27+0,05} = 234,4 \cdot 0,05 = 11,7$	11,7	$11,7 \cdot 7,75 = 90,7 \text{ Kcal}$
$\text{CO}: = 234,4 \cdot 0,27 = 63,3$	63,3	$63,3 \cdot 5,06 /$
$\text{H}_2: = 234,4 \cdot 0,08 = 18,8$	18,8	$18,8 \cdot 5,06 / = 1125,9 \text{ Kcal}$
$\text{N}_2: = 234,4 \cdot 0,60 = 140,4$	140,4	$140,4 \cdot 5,06 /$
$\text{H}_2\text{O}: = 234,4 \cdot 0,02 = 4,7$	4,7	$4,7 \cdot 7,05 = 33,1 \text{ Kcal}$
	Razem	1249,7 Kcal

czyli  $\frac{1249,7}{7500} = 0,166.$

c/ Ciepło utajone gazu generatorowego:

	moli	ciepło utajone:
$\text{CO}: 63,3$	63,3	$63,3 \cdot 68,0 = 4304,4 \text{ Kcal}$
$\text{H}_2: 18,8$	18,8	$18,8 \cdot 57,6 = 1082,9 \text{ Kcal}$
		5387,3 Kcal

$$\begin{array}{r} \text{czyli} \quad 5387,3 \\ \hline 7000 \end{array} = 0,718.$$

d/ Straty przez promieniowanie i przewodnictwo w generatorze:

$$\text{Z różnicy: } 1,000 - 0,012 - 0,166 - 0,718 = 0,104.$$

e/ Ciepło namacalne gazów odlotowych:

Skład gazów:	moli	Ciepło uniesione w 1550°
CO <sub>2</sub>	75,0	75 · 22,1 = 1657,5 Kcal.
H <sub>2</sub> O	23,4	23,4 · 19,5 = 456,3 Kcal.
N <sub>2</sub>	338,0 /	346,2 · 12,1 = 4189,0 Kcal.
O <sub>2</sub>	8,2 /	
		Razem: 6302,8 Kcal.

$$\text{Strata wynosi: } 6302,8 : 7500 = 0,840.$$

7/ Ciepło zużyte w piecu i stracone przez promieniowanie i przewodnictwo:

$$\text{Określa się z różnicy: } 1,000 - 0,012 - 0,104 - 0,840 = 0,044.$$

Uwaga: pozycję ostatnią trudno rozbić na oddzielne pozycje pracy pieca i strat, gdyż obie są trudne do określenia. Na pracę pieca składa się suma algebraiczna ciepła reakcji egzotermicznych i endotermicznych w nim zachodzących/ np. utlenianie się domieszek żelaza, redukcja tlenków/; można ją obliczyć z danych termochemicznych i ilości oraz składu przerabianych materiałów: straty wyznacza się zawsze z różnicy.

B. Bilans przy stosowaniu regeneracji:

a/ Ciepło namacalne gazów odlotowych o temp. = 400°.

	moli	ciepło uniesione:	
CO <sub>2</sub>	75,0	75,0 · 3,99 =	299,3 Kcal.
H <sub>2</sub> O	23,4	23,4 · 3,69 =	86,3 Kcal.
N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	338,0	338,0 · 2,82 =	953,2 Kcal.
		Razem :	<u>1338,8 Kcal.</u>

Strata wynosi:  $1338,8 : 7500 = 0,179.$

b/ Ciepło zużyte w piecu i rozproszone przezeń:

$$1,000 - 0,012 - 0,104 - 0,179 = 0,705$$

$$\text{Zysk na regeneracji: } 0,840 - 0,179 = 0,661$$

Zestawienie bilansu.

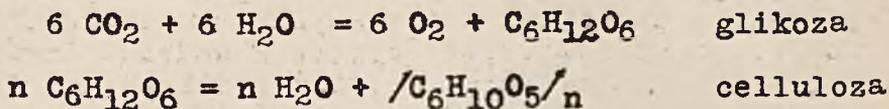
	Bez regeneracji:	Z regeneracją:
Straty w generatorze:		
a/ W żużlu:	0,012	0,012
b/ Promieniowanie i przewodnictwo:	0,104	0,104
Praca pieca:		
Promieniowanie i przewodnictwo/	0,044	0,705
Strata w gazach odlotowych:	0,840	0,179
	<u>1,000</u>	<u>1,000</u>

III. Paliwo i sposoby jego spalania.

Pochodzenie paliwa i energii w nim zawartej.

Paliwo, którego głównymi składnikami są węgiel i wodór, jest pochodzenia organicznego i składa się z przemienionych resztek roślinnych i zwierzęcych. Źródłem energii chemicznej zawartej w paliwie jest energia

promienista słońca pochłonięta w mniej lub więcej odległej przeszłości przez rośliny w reakcji asymilacji, przebiegającej przy udziale chlorofilu:



Reakcja przebiega przez szereg stadiów pośrednich, prawdopodobnie przejściowo tworzy się aldehyd mrówkowy. W podobny, lecz bardziej skomplikowany sposób powstaje lignina, substancja podstawowa pnia drzew, o strukturze aromatycznej, ciała białkowe / przy współudziale związków azotu, siarki etc., pobranych z gleby/, woski, żywice, terpeny i ciała wonne. Energia zawarta w resztkach zwierzęcych jest tego samego pochodzenia, gdyż zwierzęta czerpią ją z pokarmów roślinnych, a same nie posiadają zdolności do syntezy.

Rzadko używa się paliwa w postaci resztek świeżych np. drzewa, najczęściej mamy do czynienia z paliwem kopalnym, które utworzyło się w ciągu długiego czasu z resztek organicznych przez proces zwęglania.

Początkowo przypuszczano, że macierzystą substancją paliwa kopalnego była celluloza, z której drogą eliminacji tlenu powstały produkty zwęglania. Bergius próbował przyspieszyć ten proces przez podwyższenie temperatury i ciśnienia. Otrzymał on produkty podobne do węgla kamiennego z cellulozы ogrzewanej przez czas dłuższy do 340° z wodą w autoklawie.

Nowsze badania Fischer'a dowodzą, że nie celluloza jest substancją wyjściową w procesie powstawania paliwa, a lignina. Celluloza ulega przedtem procesowi rozkładu przy pomocy mikroorganizmów. Lignina traci grupy acetylowe i metoksyłowe i przechodzi w kwasy huminowe /typu fenoli/ rozpuszczalne w alkaliach. W drugim stadium zwęglania kwasy huminowe przechodzą w huminę, substancję o większej cząsteczce, nierozpuszczalną w alkaliach. Przez dalsze wydzielanie H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> powstają węgle: brunatny i kamienny. Należy przypuszczać, że węgle posiadają strukturę aromatyczną, podobnie do ligniny, z której powstały. Ciała żywiczne i woskowe zawarte w węglu pochodzą z ciał analogicznych zawartych

w materiale wyjściowym.

Taka jest geneza paliwa powstałego z roślin. Nazywamy je paliwem humusowym. Pewne gatunki paliwa powstają także i z resztek zwierzęcych, np. ze szlamu utworzonego przez zwierzęta żyjące w wodzie. Częściowo na szlam ten składają się resztki roślinne, np. wodorostów, alg, etc. Proces rozkładu zachodzi tu inaczej, przy czym wywołują go drobnoustroje gnilne. Takie paliwo nosi nazwę sapropelitowego.

W pewnych warunkach szlam ten może ulec działaniom wysokiego ciśnienia i wysokiej temperatury, np. wskutek działań wulkanicznych i górotwórczych, przy czym destyluje, dając ciekłe produkty rozkładu. Taka ma być geneza ropy naftowej. Teorie nieorganiczne powstania ropy z węglików i wody wydają się mało prawdopodobne, ropa bowiem jest optycznie czynna, a zatem trudno przypuścić, by mogła powstać ze związków optycznie nieczynnych. Zależnie od długości trwania procesów zwęglania, powstają różne gatunki paliwa, różniące się składem chemicznym, własnościami chemicznymi i fizycznymi, oraz zachowaniem się podczas ogrzewania.

Skład paliwa zależy głównie od jego wieku, oraz od materiału macierzystego i warunków powstania.

T a b l i c a s k ł a d u p a l i w r ó ż -  
n e g o w i e k u /wedle Bunte'go/.

Paliwo	Epoka powstania	C%	H%	O%	Koks%	Cz. lotne %
Drzewo	współczesna	50	6	44	15	85
Torf	współczesna	60	6	34	20	80
Węgiel bruna-	trzecio-					
tny	rzędowa	65	6	29	40	60
" kamienny						
" długopło-	węglowa	75	6	19	50	50
mienny						
" krótko-						
płomienny		85	5	10	80	20

Antracyt	Dewońska,					
	Sylurska	95	2	3	95	5

Czasem wtórne działania wulkaniczne przyspieszają proces zwęglania przez podniesienie temperatury, np. z węgla brunatnego powstaje antracyt.

Zawartość azotu pochodzi z azotu białek substancji pierwotnych; wynosi od 0,1 do 1,5%.

Zawartość siarki ma to samo pochodzenie. Prócz tego występuje w paliwie siarka jako część składowa złoża, np. w postaci  $\text{FeS}_2$  i  $\text{CaSO}_4$ . Zawartość siarki wynosi 1-2%; jest ona składnikiem niepożądanym.

Zawartość popiołu: jest bardzo różnaita. Popiół ma pochodzenia dwojakie: 1/ z mineralnych składników substancji pierwotnej, 2/ z domieszek złoża, szlamu, soli z wody odparowanej etc.

Zawartość wody waha się w szerokich granicach i zależy od struktury paliwa. Naogół im paliwo jest młodsze, tym więcej zawiera wody.

Podział paliwa.

-----  
1/ Paliwo stałe:

A/ Naturalne: a/ Drzewo  
b/ Torf  
c/ Węgiel brunatny  
d/ " kamienny

B/ Sztuczne: a/ Węgiel drzewny  
b/ Koks z węgla brunatnego  
c/ " " " kamiennego  
d/ Półkoks  
e/ Brykiety  
f/ Pył węglowy.

2/ Paliwo ciekłe:

A/ Naturalne: a/ Ropa naftowa

B/ Sztuczne: a/ Produkty przerobu ropy i gazu ziem.

- b/ Produkty przerobu smoły węglowej
- c/ " syntetyczne
- d/ Spirytus

### 3/ Paliwo gazowe:

A/ Naturalne: a/ Gaz ziemny.

- B/ Sztuczne: a/ Paliwo z odgazowania paliwa stałego i ciekłego /gaz z drzewa, węgla brunatnego, gaz świetlny, koksowniczy, olejowy/.
- b/ Paliwo ze zgazowania paliwa stałego /gaz powietrzny, mieszany, wodny, karburyzowany, wielkopieczowy/
- c/ Paliwo syntetyczne / acetylen, wódór/ .

### Paliwo stałe naturalne.

-----

Drzewo jest rzadko stosowane jako paliwo przemysłowe, conajwyżej w krajach bogatych w lasy. Dawniej stosowano je chętnie do celów ceramicznych, gdyż daje czyste gazy spalinowe, obecnie zastąpiło je paliwo gazowe.

Rozróżnia się drzewo twarde /dąb, buk, grab/ - które ma po suszeniu ciężar właściwy większy od 0,55 i miękkie, o ciężarze właściwym mniejszym od 0,55 /drzewa iglaste, lipa/.

Zawartość wilgoci w drzewie świeżo ściętym wynosi około 50%, po dłuższym suszeniu na powietrzu spada do 15-20%. Można też suszyć drzewo w suszarni tunelowej, ale opłaca się to tylko wtedy, jeśli rozporządza się niewykorzystanymi gazami kominowymi. Suszenie powinno być ostrożne, ponieważ drzewo bardzo łatwo zapala się w podwyższonej temperaturze.

Zawartość popiołu wynosi około 1%, jest on trudnopalny i składa się głównie z  $K_2CO_3$  i  $CaCO_3$ . Transport wodny zmniejsza ilość soli mineralnych w drzewie.

Wartość opałową drzewa można obliczyć na podstawie

zmodyfikowanego wzoru Dulong'a:

$$U = \frac{4500 / 100 - W / - 600 W}{100} \text{ Kcal/kg.}$$

w którym  $W = \% \text{ wody w drzewie}$ . Wartość opałowa drzewa suszonego wynosi przeciętnie 3500 Kcal/kg.

Zastosowania drzewa: do rozpalania ognia, rzadko jako paliwo długopłomienne; do przeróbki chemicznej drogą destylacji rozkładowej, która daje produkty ciekłe:  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , fenole, terpeny, oraz węgiel drzewny i gaz o małej wartości opałowej, używany do ogrzewania retort.

Sposób spalania drzewa: spala się w paleniskach z rusztem płaskim, podobnych, jak do węgla kamiennego lub bez rusztu, w szczapach. Wysokość komór musi być tu większa, gdyż warstwa drzewa na ruszcie jest grubsza od warstwy węgla.

T o r f jest produktem rozkładu humusowego roślin pod wodą. Rozróżniamy torfy młode o wyraźnej strukturze roślinnej i większej zawartości tlenu, oraz starsze, bardziej zbite i ziemiste. W Polsce mamy dużo torfowisk: w b. Kongresówce około 20.000 ha. Grubość pokładów wynosi od 1 do 3 metrów, z jednego hektara można wydobyć około 3000 tonn torfu. Rozróżnia się torfowiska nizinne i wyżynne; pierwsze dają nieco gorszy torf o dużej zawartości popiołu. W Polsce mamy torfowiska nizinne, np. w powiecie Pułuskim, wyżynne w Grodzieńszczyźnie.

Zawartość wody w świeżo wydobytym torfie jest tak znaczna /około 90%/ , że więcej trzeba by zużyć ciepła na odparowanie wody, niż wynosi wartość opałowa ; dlatego torf suszy się, najlepiej na powietrzu i bardzo powoli.

Inne sposoby usuwania wilgoci nie opłacają się: próbowano stosować odwadnianie elektryczne przy pomocy katody siatkowej z żelaza, ogrzewanie w autoklawach do  $180^\circ$ , aby usunąć hygroskopijną hydrocellulozę i t. d.

Torf wydobyty ręcznie, lub maszynowo przy pomocy kopaczek, wyciska się w formach, albo odlewa na plastyczną masę, którą poddaje się powolnemu suszeniu. Torf suszony zawiera od 15 do 40% wody, średnio 20%, poza tym zmienne ilości popiołu wahające się od 1 do 20%, wartość opałowa wynosi 5000 - 5400 Kcal./kg. Brykietowanie torfu nie opłaca się.

Głównym zastosowaniem torfu jest spalanie go w wielkich centralach elektrycznych / instalacje w Niemczech/, które muszą znajdować się blisko bogatych torfowisk. Przewóz torfu na większe odległości nie opłaca się z powodu jego niskiej wartości opałowej. Próbuje się również otrzymywać półkoks i koks z torfu przez odgazowanie go w odpowiednich warunkach.

W inny sposób można użytkować torf przez zgazowanie go w generatorach systemu Mond'a, przy czym otrzymuje się znaczne ilości amoniaku z azotu zawartego w substancji torfowej. Obecnie metoda ta nie odgrywa większej roli z powodu rozwoju metody syntetycznej wyrobu  $NH_3$ .

Węgiel brunatny jest produktem dalej posuniętego zwęglania. Powstał on z roślin drzewiastych w okresie trzeciorzędowym i triasowym. Rozróżnia się węgle młode o wyraźnej strukturze włóknistej zwane lignitem, węgle starsze, ziemiste i najstarsze smoliste.

Węgiel brunatny zawiera często dużo substancji żywicznych i smolistych, nosi wtedy nazwę bitumicznego i przy destylacji w niskiej temperaturze daje parafinę.

Zawartość wody jest zwykle bardzo duża i wynosi około 50-60%. Węgla najstarsze, czeskie, zawierają mniej wody, od 20 do 30%.

Zawartość popiołu bywa bardzo różnaita, naogół jest mniejsza niż 5%. Wartość opałowa waha się w szerokich granicach: od 2000 do 6000 Kcal./kg. Ostatnia liczba dotyczy węgla czeskich.

Własności charakterystyczne węgla brunatnego są następujące: barwę ma brunatną, lub brunatno-czarną, rysę daje brunatną; przełom, jest matowy włóknisty, lub muszlowy. Podczas ogrzewania wydziela pary kwaśne i daje bardzo dużo części lotnych. Koks jest czarny i piasz-

czysty. Węgiel brunatny rozpuszcza się częściowo w żu-  
gach alkalicznych /kwasy huminowe/ ,barwiąc je po ogrza-  
niu na brunatno,rozc.  $\text{HNO}_3$  działa na ciepło bardzo sil-  
nie,wydziela się przy tym  $\text{HCN}$ .

Najbogatsze złoża węgla brunatnego znajdują się  
w Ameryce i Azji,europejskie w Niemczech,najlepszy jest  
węgiel brunatny w kilku miejscach: w pasie Częstochows-  
ko-Krakowskim /np. koło Zawiercia/ , na Kujawach i we  
wschodniej Małopolsce,jest jednak mało eksploatowany.

Główne zastosowanie węgla brunatnego jest takie  
same,jak torfu: spalanie w centralach elektrycznych ,  
gdyż transport jego nie opłaca się. Na dużą skalę odga-  
zowuje się węgiel brunatny w niskiej temperaturze w ce-  
lu otrzymywania parafiny: smoły i jej destylatów oraz  
koks, używanego na opał domowy. Ten przemysł rozwinięty  
jest w Niemczech /Saksonia/. W ostatnich czasach zasto-  
sowano węgiel brunatny ,jako tani surowiec do otrzymywa-  
nia gazu wodnego,wodoru i amoniaku, o czym będzie mowa  
w rozdziale poświęconym syntezie  $\text{NH}_3$ .

Pewnym uszlachetnieniem węgla brunatnego jest prze-  
rób jego na pył węglowy po uprzednim wysuszeniu, oraz  
brykietowanie.

W ę g i e l k a m i e n n y jest produktem zwę-  
glenia resztek roślinnych z okresu węglowego, lub z okre-  
sów wcześniejszych: kambryjskiego, sylurskiego, dewońskie-  
go i kredowego. Materiał wyjściowy był nieco inny, niż  
w przypadku węgla brunatnego; składał się z roślin niż-  
szych jak palmy, skrzypy, widłaki, bardzo znacznie rozroś-  
niętych. Ilościowo węgiel kamienny przeważa : stanowi  
on przeszło 90% całej ilości węgla, dlatego też znaczenie  
jego jest bardzo wielkie.

Powstanie węgla tłumaczy wyżej omówiona teoria zwę-  
glenia ligniny /Fischer/. Wedle innych badaczy źródłem  
kwasów huminowych i węgla może być również celuloza  
/Marcusson/.

Skład węgla kamiennego nie jest dotąd wyjaśniony.  
Węgiel nie występuje w nim jako wolny pierwiastek, a w  
postaci związanej, jako mieszanina skomplikowanych związ-

ków. Analiza elementarna nie daje nam wskazówek co do charakteru tych związków, także skład produktów destylacji nie może być miarodajny, gdyż podlegają one w wysokiej temperaturze pyrogenacji i polimeryzacji. Stosunkowo najwięcej światła rzuca na skład węgla kamiennego destylacja w niskich temperaturach, a zwłaszcza ekstrakowanie go pod ciśnieniem różnymi odczynnikami. Wrzący benzen ekstrahuje tylko ułamek procentu substancji węglowej w postaci szeregu nasyconych i nienasyconych węglowodorów Pictet /; większe wydajności osiągnięto pod wysokim ciśnieniem. Fischer stosował  $\text{SO}_2$ , znacznie lepiej rozpuszczający substancje węglowe; najlepiej działa ferrol i pirydyna ekstrahujące około 30% substancji bitumicznych. Węgiel wyekstrahowany traci zdolność do spiekania się, którą przywraca mu z powrotem dodatek ciał wyekstrahowanych. Jest to cenna wiadomość, pozwala ona na polepszenie racjonalne węgla koksowniczego. Droga ekstrakcji udało się rozdzielić węgiel kamienny na substancję podobną do cellulozy, dającą przy suchej destylacji fenole, oraz na pozostałość żywiczną, rozkładającą się podczas ogrzewania na węglowodory alifatyczne.

Destylacja w niskich temperaturach daje mniej gazu, niż destylacja w wysokich temperaturach, a więcej smoły. Smoła ta najczęściej nie zawiera węglowodorów aromatycznych, tylko alifatyczne i nafteny, oraz dużo fenoli, gaz zawiera o wiele więcej metanu i innych węglowodorów, a mniej wodoru od gazu koksowniczego i świetlnego. Gaz i smoła z koksowni i gazowni są zatem produktami wtórnymi, powstałymi drogą pyrogenacji z gazu pierwotnego i smoły pierwotnej; zawarte w nich węglowodory aromatyczne powstają przez kondensację nienasyconych węglowodorów alifatycznych, oraz uwodornienie fenoli, co potwierdziły wyniki prób otrzymywania związków aromatycznych tą drogą.

Skład elementarny węgla kamiennego był już omawiany wyżej. Z ważnych składników poza C, H i O wymienić należy:

1/ Azot, którego zawartość wynosi 0,4-2,5%, nieraz i więcej. Oprócz azotu pochodzenia białkowego część

jego, być może, pochodzi z procesów asymilacji przez pewne bakterie. Podczas suchej destylacji azot częściowo przechodzi w  $\text{NH}_3$ . W warunkach sprzyjających, t.j. wobec dużej ilości pary wodnej /p. niżej/, przemiana ta zachodzi niemal całkowicie.

2/ Siarka w postaci związków nieorganicznych, jak  $\text{CaSO}_4$  i  $\text{FeS}_2$ , oraz organicznych pochodzenia białkowego. Zawartość siarki wynosi przeciętnie 1-2%, rzadko ponad 5%.

3/ Woda, dzieląca się na "kopalnianą", t.j. dająca się usunąć przez suszenie na powietrzu i higroskopijną, związaną koloidalnie. Ta druga da się usunąć przez ogrzewanie, ale po ostygnięciu zostaje z powrotem przyciągnięta z powietrza. Zawartość jej waha się w szerokich granicach zależnie od wieku węgla: od 0,5% do 15%, przeciętnie wynosi od 1 do 4%.

4/ Popiół dzieli się na lekki i ciężki. Popiół lekki /c.wł.: około 2/, składa się głównie z  $\text{CaSO}_4$  i krzemianów, ciężki /c.wł. około 5/, składa się głównie z pirytu i związków metali ciężkich. Skład popiołu bywa bardzo rozmaity, zawartość waha się w bardzo szerokich granicach, jest poniekąd przypadkowa i nie charakteryzuje węgla. Wynosi przeciętnie 6-7%, w granicach od 1 do 15%. Ilość pozostałego popiołu nie świadczy o ilości części mineralnych węgla, gdyż podczas spalania ulegają one rozpadowi i częściowemu ulotnieniu np.  $\text{CaCO}_3$ , lub przyłączeniu tlenu, np. przez  $\text{FeS}$ . Ważną cechą popiołu jest jego temperatura topliwości. Zależy ona od zawartości  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , który topi się około 2000°; domieszki obniżają znacznie tę temperaturę, działając jako topniki. Wiele gatunków popiołu topi się w temperaturze paleniska, tworząc żużel, który zatyka ruszt i zmniejsza przepływ powietrza. Zwłaszcza przy forsownym spalaniu zachodzi to łatwo, gdyż temperatura jest wtedy wysoka, dzięki stosunkowo mniejszym stratom przez promieniowanie i przewodnictwo. Okoliczność ta ma duże znaczenie w pracy generatorów. Tworzenie się żużla zalewającego cząstki paliwa było początkowo źródłem poważnych strat paliwa przy jego zgazowywaniu. Temperatura topliwości popiołu ma decydujący wpływ na szybkość pracy palenisk. Badał to le Chatelier; jeśli węgiel zawiera 20% popiołu topiącego

się w  $1175^{\circ}$ , to można zgazować 25 kg. węgla na  $1 \text{ m}^2$  rusztu i godzinę, jeśli popiół się topi w  $1450^{\circ}$ , to można dojść do zgazowania 75 kg. węgla w tych samych warunkach.

Temperaturę topliwości popiołu bada się, formując żeństożki podobne do stożków Seger'a.

Cechy charakterystyczne węgla kamiennego są następujące: barwa czarna, rysa czarna, przełom blaszkowaty, lub muszlowy, połyskujący. Twardość około 2, ciężar właściwy około 1,5. Podczas ogrzewania zaczyna się rozkładać koło  $400^{\circ}$ - $500^{\circ}$ , przechodząc w stan półciekły i wydzielając palne gazy w ilości zależnej od gatunku, ale o wiele mniejszej niż węgiel brunatny, po tym albo spieka się /węgiel "tłusty"/, albo rozsypuje /węgiel "chudy"/. Koks ma charakter rozmaity, zależnie od składu i wieku węgla. Wydajności koksu i części lotnych są bardzo ważną cechą charakterystyczną węgla. Określa się je w próbie Muck'a /p.analiza węgla/. Również ważny jest charakter koksu: proszkowaty, spieczony porowaty, lub spieczony zbity, mniej lub więcej przepuszczalny dla gazów. Spoistość koksu i zdolność do spiekania się /"tłustość"/ zależy od gatunku i stopnia przetworzenia węgla. Węgle najmłodsze i najstarsze dają koks proszkowaty, najbardziej zbity koks powstaje z węgla średniego wieku. Taki węgiel nadaje się do koksowni. Zawartość części lotnych maleje ze wzrostem wieku węgla. Węgiel kamienny nie rozpuszcza się w ługach alkalicznych na gorąco i nie zabarwia ich na brunatno, jak węgiel brunatny, pary powstające przy odgazowaniu nie są kwaśne, a zawierają amoniak;  $\text{HNO}_3$  rozcz. działa nań słabo. Wartość opałowa węgla kamiennego waha się w granicach od 6000 do 7600 Kcal/kg. Nie jest ona wielkością charakterystyczną dla węgla, gdyż zależy od zmiennych ilości popiołu i wody w nim zawartych.

Klasyfikacja węgla kamiennych opiera się na składzie, zawartości części lotnych i wydajności koksu. Gruner i Bone dzielą węgiel kamienny na 6 typów:

	% C	% H	% cz. lot.	% koku	Rodzaj koku
Długopłomien- ny, chudy:	75-80	4,5-5,5	40-45	55-60	Proszek

Długopłomien. tłusty /gazow- niczy/:	80-85	5,6	32-40	60-68	Spieczony, por.
Krótkopłomien- ny:	84-89	5-5,6	26-32	68-74	Spieczony.
Krótkopłomien- ny: tłusty /kok- sow./:	88-90	4,5-5,5	18-26	74-82	Zbity
Chudy	90-92	4 - 4,5	15-20	80-88	Spieczony.
Antracytowy	92-94	3 -4	do 15	nad 85	Proszek

Typ I: nadaje się do pieców płomiennych, gorzej do kotłów, bo wymaga dużego nadmiaru powietrza. Typ II: jest to węgiel gazowniczy, zawiera dużo części lotnych i daje koks niezbyt twardy, ale dobrze spieczony. Tworzenie się koksu przy spalaniu na rusztach utrudnia całkowite spalanie. Typ III: są to węgle nie nadające się do spalania pod kotłami, dają jednak silnie spieczony koks i dlatego używa się ich w koksowniach. Typ IV: właściwy węgiel koksowniczy, daje bardzo zbity i wytrzymały koks dobrze przepuszczający gazy, a mniej części lotnych, niż poprzednie. Typ V: daje koks słabo spieczony lub niespieczony, oraz mało części lotnych. Spala się trudno, trzeba stosować ciąg sztuczny, używa się do opalania kotłów, zwłaszcza okrętowych. Typ VI: spala się bardzo trudno, nadaje się do generatorów mniejszych pieców szybowych i na opał tam, gdzie zależy nam na małej ilości dymu, np. do centralnego ogrzewania w miastach.

Występowanie węgla kamiennego: Największe ilości znajdują się w U.S.A., Anglii, Niemczech, Belgii, Polsce, Czechosłowacji i Rosji, poza tym nieeksploatowane duże zapasy znajdują się w Chinach. Wedle przybliżonego oszacowania /12 Międzynarodowego Kongresu Geologicznego w r. 1913/ zapasów węgla starczy jeszcze przeciętnie na 300 lat. Zagłębie Śląskie jest dotąd bardzo mało wyczerpane, da się eksploatować w obecnym tempie w ciągu 2000 lat.

W Polsce węgiel kamienny występuje w zagłębiach:

Dąbrowskim, Krakowskim i Śląskim. Dwa pierwsze obszary dostarczają węgla kategorii I o wartości opałowej 5300-6700 Kcal/kg., nie nadających się do gazowni, ani do koksowni. Węgle górnośląskie należą częściowo do typu I, częściowo do II/ wartość opałowa wyżej 7000 Kcal/kg./, dają dobry koks gazowniczy, lecz nie są to właściwe węgle koksownicze. Można używać ich do koksowania po odpowiednim przygotowaniu, o czym będzie mowa niżej.

Wydobywanie węgla odbywa się metodami górniczymi. Ponieważ pokłady jego leżą głęboko, więc należy wiercić szyby i wykuwać chodniki wzdłuż pokładów. Rzadko węgiel znajduje się tak płytko pod powierzchnią, że można go wydobywać systemem odkrywkowym, jak np. w Dąbrowie. Wydobyty węgiel sortuje się wedle grubości ziarna. Odbywa się to mechanicznie, na wstęgach bez końcach i sitach obrotowych. Węgiel do koksowni szlamuje się wodą, część ciężkiego popiołu oddziela się i opada na dno koryta, w którym woda transportuje rozdrobniony węgiel. Rozdrabnianie odbywa się w dezintegratorach.

Węgiel klasyfikuje się podług sortymentów na: gruby, kostkę I, II, III, orzech I, II, III, groszek i miał. Każda kategoria ma określoną wielkość otworów sit, przez które została przesiana, liczby te nie zostały jeszcze znormalizowane.

Przechowywanie węgla obniża jego wartość opałową. Węgiel nie jest minerałem odpornym na wpływ powietrza: w zwykłej temperaturze zachodzi powolne spalanie się jego. Odbywa się to w dwóch stadiach: początkowo tlen przyłącza się do wiązań nienasyconych i ciężar węgla wzrasta, w drugim stadium wydziela się  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , ciężar się zmniejsza. Działanie to zachodzi tym prędzej, im węgiel jest bardziej rozdrobniony, np. miał, leżąc na powietrzu w ciągu kilku miesięcy, może stracić dużą część wartości opałowej. Również podwyższona temperatura ma znaczny wpływ na szybkość utleniania się węgla; w  $100^\circ$  zmiana ciężaru jest wyraźna w ciągu krótkiego czasu, dlatego oznaczanie wilgoci w ten sposób nie jest ścisłe.

Nieodpowiednie przechowywanie węgla może wywołać samorzutne zapalenie się jego: węgiel należy trzymać

w warstwach nieczył grubych na ścisłym gruncie i dbać o dobre odprowadzenie ciepła. Nie należy też mieszać miazgu z węglem grubym, gdyż w ten sposób ułatwia się znacznie dostęp tlenu i zwiększa powierzchnię działania. Można też węgiel przechowywać w atmosferze gazu obojętnego, lub pod wodą.

**Przerób węgla kamiennego** polega na zmianach mechanicznych, lub chemicznych. W pierwszym wypadku rozdrabnia się go lub miele na pył węglowy, który najlepiej produkować z miazgu; spala się go w specjalnych paleniskach, lub brykietuje pod ciśnieniem 200 atm. z dodatkiem lepiszcza, jakim bywa pak, smoła węglowa, melas etc. Lepiszczka nieorganiczne jak: szkło wodne, wapno obniżają wartość opałową i zwiększają ilość popiołu. Prace nad tym prowadzi Chemiczny Instytut Badawczy. Przerób chemiczny polega na zgazowaniu, lub odgazowaniu w wysokich albo niskich temperaturach, oraz na uwodornianiu w celu otrzymania sztucznego paliwa ciekłego. Dotąd znaczną rolę odgrywa metoda pierwsza: w produkcji gazu generatorowego w koksownictwie i gazownictwie jest ona źródłem paliwa gazowego, koksu smoły węglowej, oraz amoniaku, będących cennymi surowcami wielkiego przemysłu chemicznego. Metody pozostałe nie znalazły dotychczas szerszego technicznego rozpowszechnienia, mogą jednak znaleźć je w przyszłości.

Koksownictwo, gazownictwo i zgazowanie węgla omówione będzie w rozdziale poświęconym paliwu gazowemu.

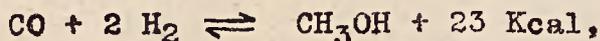
Odgazowanie w niskich temperaturach, t.j. około 500° odbywa się dwojako: albo w retortach ogrzewanych z zewnątrz, podobnie jak w gazownictwie, albo metodą przepływową, polegającą na przepuszczaniu przez piec gorących gazów zabierających ze sobą produkty destylacji. Drugi sposób jest korzystniejszy, wystarcza niższa temperatura do odgazowania węgla. Produktami odgazowania są: smoła pierwotna o dużej zawartości fenoli i związków alifatycznych, gaz o wartości opałowej około 7500 Kcal/m<sup>3</sup>, oraz półkok. Z powodu nadprodukcji smoły węglowej i niskich cen, oraz trudności zastosowania półkoksu metoda ta nie znalazła szerszego zastosowania, za wyjątkiem Anglii.

Uwodornianie węgla jest jedną z dróg prowadzących do otrzymania sztucznego ciekłego paliwa. Wedle Bergiusa a działa się wodorem na miazg węglowy zmieszany z olejami  
Techn. chem. nieorg. 5.

pochoǳącymi z tej samej reakcji. Aparatura jest podobna do aparatury stosowanej przy syntezie  $\text{NH}_3$ , gdyż reakcja przebiega w  $450^\circ$  pod ciśnieniem 200 atm. Niezbędne jest stosowanie specjalnie wytrzymałych stali szlachetnych. Wodór otrzymuje się z gazu koksowniczego lub wodnego /patrz rozdział poświęcony syntezie  $\text{NH}_3$ /. Instalacja taka istnieje w Duisburgu i Mannheimie. W metodzie I.G., uwodornianie przebiega wobec kontaktów, jakimi mogą być: nikiel, chrom, molibden, wolfram i ich związki, związki azotu: amoniak, azotki. Istnieje bardzo wielka ilość patentów dotyczących uwodorniania kontaktowego. Instalacja fabryczna działa w fabryce Leuna /I.G./. Wodór otrzymuje się z gazu wodnego produkowanego z węgla brunatnego w generatorze Winkler a, lub też stosuje się wprost gaz wodny.

W podobny sposób uwodornić można węgiel brunatny, smołę węglową oraz produkty ciężkie ropy naftowej. To ostatnie ma dotąd o wiele większe znaczenie techniczne, niż uwodornianie węgla. Istnieją metody pośrednie, np. destylacji w niskich temperaturach i uwodorniania otrzymanej smoły.

Inną drogą prowadzącą do tego samego celu jest zgazowanie węgla i uwodornianie gazu generatorowego. Metoda ta zapoczątkowana przez Fischer'a polega na reakcji kontaktowej  $\text{CO}$ , lub  $\text{CO}_2$  z  $\text{H}_2$ , lub z  $\text{CH}_4$ ; posiada ona bardzo liczne modyfikacje. Zależnie od rodzaju kontaktu i warunków reakcji / ciśnienia, temperatury składu gazu/ powstają rozmaite ciekłe produkty uwodornienia. Znaczenie praktyczne ma synteza metanolu dokonywana w fabryce B.A.S.F. z  $\text{CO}$  i  $\text{H}_2$  na kontakcie z  $\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$  lub  $\text{Cu} + \text{ZnO}$  z dodatkiem  $\text{MnO}_2$ . Reakcja przebiega wedle wzoru:



jest egzotermiczna, więc wydajność  $\text{CH}_3\text{OH}$  jest większa w niższych temperaturach. Objętość w reakcji zmniejsza się, zatem podwyższenie ciśnienia jest pożyteczne. Pracuje się w temp. około  $300^\circ$  pod ciśnieniem około 200 atm., niezbędny jest przy tym nadmiar wodoru. Próby otrzymywania innych produktów tą drogą, a zwłaszcza benzyny, dały już zadawalające technicznie rezultaty. Istnieją już nawet w Anglii i Niemczech fabryki syntetycznej benzyny.

Paliwo stałe sztuczne.

Do otrzymania paliwa stałego sztucznego prowadzą sposoby: 1/ chemiczne /odgazowanie węgla/ i 2/ mechaniczne/mielenie, brykietowanie/. Produktami metody pierwszej są: węgiel drzewny, koks z węgla brunatnego i kamiennego; metoda druga dostarcza pyłu węglowego i brykietów.

Węgiel drzewny ma obecnie małe zastosowanie, głównie do fabrykacji prochu czarnego, w kuźniach, do żelazek do prasowania i w metalurgii. Dawniej stosowano go do wytapiania żeliwa, do czego nadawał się dobrze, dzięki swej czystości i małej zawartości siarki, oraz popiołu. Obecnie znajduje to zastosowanie tylko w krajach bogatych w lasy /Ural, Kanada/. Specjalnym zastosowaniem węgla drzewnego jest aktywowanie go. Węgiel aktywowany ma szerokie zastosowanie do adsorbowania gazów i substancji o dużej cząsteczce z roztworów, np. barwników soku buraczanego.

Koks: odróżniamy koks z węgla brunatnego, stosowany do opalania mieszkań w Niemczech, półkoks z węgla kamiennego mający małe zastosowanie, przeważnie mielony na pył węglowy, koks gazowniczy używany do generatorów i spalania w paleniskach, oraz koks hutniczy z koksośni, używany do celów metalurgicznych. Oprócz tego koks używa się jako surowiec chemiczny, np. do wyrobu karbidu /CaC<sub>2</sub>/. Własności dobrego koksu hutniczego są następujące:

1/ Mała zawartość popiołu, 2/ Znaczna wytrzymałość na ciśnienie i spoistość, 3/ Znaczna przepuszczalność gazów, 4/ Trudne uleganie reakcji:  $C + CO_2 = 2 CO$ . Warunki /2/ i /3/ nie dadzą się w zupełności ze sobą pogodzić. Gatunek koksu zależy bardzo znacznie od gatunku węgla. Najlepszy koks dają węgle o zawartości 20-30% części lotnych, takimi są np. węgle z zagłębia Karwińskiego, należącego do Czechosłowacji. Polska nie posiada właściwych węgli koksowniczych /III kategorii według Gruner'a-Bone'a/. Węgla górnośląskie należą do kategorii II, dają dobry koks gazowniczy, lecz do celów hutniczych jest on za mało wytrzymały i za mało przepuszczalny. Przez odpowiednie przygotowanie można jednak i z nich otrzymać dobry koks: rozdrabnia się je w sposób wyżej opisany, wypławia część popiołu ciężkiego i sprasowuje pod ciśnieniem. Otrzymany placek zawie-

rający około 20% wody wsuwa się do komory koksowniczej i odgazowuje na mokro. Przygotowanie węgla w opisany sposób znacznie podwyższa wytrzymałość koksu. Nad otrzymaniem dobrego koksu z gorszych gatunków węgla prowadzi obecnie badania prof. Świętosławski.

Wytrzymałość na ciśnienie dobrego koksu wynosi: 100-180 kg/cm<sup>2</sup>, porowatość: 50-60%, ciężar właściwy: 500 kg/m<sup>3</sup>, wartość opałowa około 7000 Kcal/kg. Zawartość siarki nie powinna przekraczać 2%, zawartość fosforu do procesu Bessemera musi być mniejsza niż 0,1%. Ilość popiołu powinna wynosić mniej niż 10%.

Pył węglowy przygotowuje się przez wysuszenie, rozdrobnienie i zmielenie węgla, lub półkoksu; koks nie nadaje się do tego celu. Jest paliwem więcej wartościowym od węgla, bardziej zbliżonym do paliwa gazowego. Pył spala się przez wdmuchiwanie strumieniem powietrza do paleniska; powierzchnia zetknięcia się jest duża i spalanie zachodzi, zupełnie przy małym nadmiarze powietrza. Popiół opada na dno paleniska. Wadami pyłu są: duże koszty mielenia, niszczenie przez popiół komory paleniskowej i duże wymiary komór. Obecnie opalanie pyłem stosuje się głównie w piecach obrotowych do cementu, rzadziej pod kotłami parowymi, zastosowanie to wzrasta jednak stale.

Brykiety wytwarza się z węgla brunatnego, lub kamiennego. Szczególnie łatwo brykietować węgiel brunatny, gdyż z powodu dużej zawartości substancji bitumicznych wystarcza prasowanie pod ciśnieniem 1500 atm. bez stosowania lepiszcza. Często też brykietuje się na mokro. Brykietowanie miału z węgla kamiennego wymaga stosowania lepiszcza, o czym była mowa wyżej. Plagą tych instalacji jest wytwarzanie wielkiej ilości pyłu. W Polsce zużycie brykietów jest niewielkie w porównaniu z innymi krajami, zwłaszcza z Niemcami.

Wartość opałowa brykietów z węgla brunatnego wynosi 4500-5200 Kcal/kg. z węgla kamiennego: 7400-7800 Kcal/kg. Stosuje się też brykiety z trocin drzewnych z domieszką smoły.

Brykiety są wartościowym paliwem o małej zawartości wody i popiołu. Stosowane są w technice, zwłaszcza

do opalania lokomotyw i do celów domowych.

### Paleniska do paliwa stałego.

Paleniskiem nazywamy urządzenie służące do spalania paliwa, a zatem do prowadzenia reakcji egzotermicznej, piecem urządzenie do wykorzystywania ciepła, a zatem naogół do prowadzenia reakcji endotermicznej. Istnieją jednak piece, w których prowadzi się i reakcje egzotermiczne, np. wytwarzanie cjanamidu. Często łączy się piec z paleniskiem w jedną całość, np. wtedy, gdy paliwo jest jednym z reagentów /piec wielki/, lub, gdy jest zmieszane z reagentami /piec wapienny, cementowy/, oraz wreszcie gdy palenisko znajduje się wewnątrz pieca ogrzewanego przeponowo /palenisko w płomienicy kotła parowego/. W innych wypadkach palenisko znajduje się poza piecem. Składa się ono najczęściej z komory spalinowej zaopatrzonej w ruszt i drzwiczki służące do wprowadzania paliwa i powietrza, oraz do usuwania popiołu; łączy się z kanałami dymowymi prowadzącymi gorące gazy wewnątrz pieca oraz z kominem, który służy do wytwarzania ciągu.

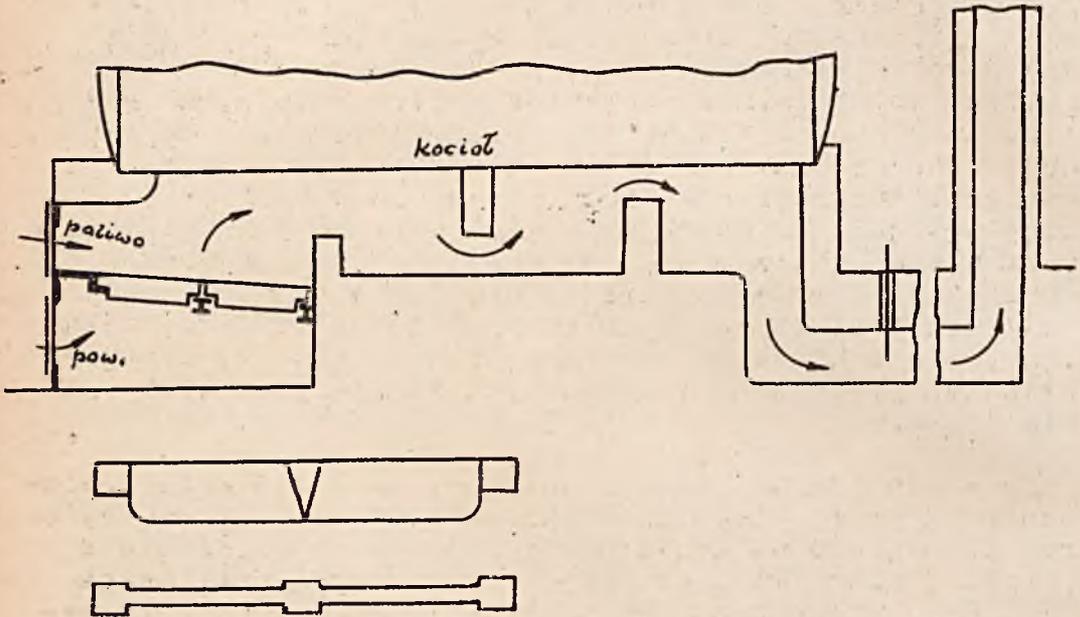
Paleniska rusztowe można podzielić wedle ich położenia względem pieca na wewnętrzne, dolne i przednie, oraz ze względu na konstrukcje rusztów na palenisko z rusztami płaskimi, pochyłymi, schodkowymi oraz mechanicznymi. Poza tym mamy jeszcze paleniska do pyłu węglowego, nie posiadające rusztów.

Dobre palenisko powinno spalać paliwo całkowicie, nie dawać sadzy, być trwałym i przystosowanym do używanego gatunku paliwa. Zadania te najlepiej spełniają ruszty mechaniczne, ale też są najdroższe.

### R u s z t y   p o z i o m e .

Jest to najstarszy i najprostszy typ rusztów /rys. 5 /: rusztowiny spoczywają na belkach podrusztowych. Ruszt jest umieszczony ok. 700-800 mm. ponad ziemią i długość jego nie przekracza 2m. Powietrze dopływa przez popielnik, ciąg można regulować za pomocą szybra kominowego lub też za pomocą zmiany otworu w drzwiczkach popielnika. Powierzchnia swobodna /pow. sześcין/ musi być dobrana do danego paliwa; węgle koksujące po -

zwalają na większe szczeliny; trzeba też uwzględnić topliwosć popiołu. Powierzchnia swobodna wynosi zwykle od  $\frac{1}{5}$  do  $\frac{1}{2}$  powierzchni całkowitej rusztu. Rusztowiny

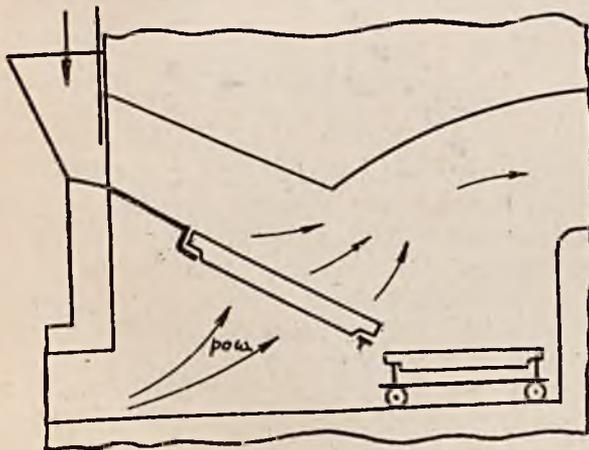


Rys. 5.

mają pewną określoną wysokość, zależną od ich długości, zwykle ok.  $\frac{1}{7}$  -  $\frac{1}{5}$  długości. Jeżeli ruszt trzeba często czyścić, robi się rusztowiny nieco wyższe. Samym rusztowinom nadaje się różne kształty celem zwiększenia powierzchni swobodnej rusztu i osiągnięcia jaknajbardziej równomiernego rozdziału powietrza. Zbyt wyszukane formy są jednak drogie i niedogodne ze względu na trudności przy czyszczeniu rusztu. Aby uchronić rusztowiny przed szybkim zniszczeniem, można je chłodzić wodą; zwykle jednak powietrze przechodzące przez ruszty chłodzi je dostatecznie. W razie potrzeby można dodać wody do popielnika, woda ta paruje, przechodzi przez ruszt i reaguje z węglem, dając gaz wodny. Ta reakcja silnie endotermiczna obniża temperaturę rusztu, chro-

niąc rusztowiny od szybkiego zniszczenia. Zaletami rusztów poziomych są: prostota, trwałość i łatwość przystosowania się do zmiennej ilości spalonego paliwa, wadą natomiast to, że spalanie zachodzi tu w dwóch fazach: najpierw spalają się części lotne, po tym koks. Ma to tę ujemną stronę, że przy dodawaniu na raz większej ilości paliwa, następuje gwałtowne wywiązanie się części lotnych, niezupełne spalanie i tworzenie się sadzy. Aby tego uniknąć, trzeba często dodawać paliwa i zarzucać je w warstwie możliwie równomiernej. Przy węglu łatwo dającym szlakę, trzeba często czyścić rusztowiny, co jest bardzo niedogodne. Warstwa paliwa na takim ruszcie powinna mieć wysokość następującą koksu: ok. 20-30 cm., węgla /dąbrowieckiego/ około 10. Ilość węgla spalona waha się od 40-120 kg. na m<sup>2</sup>.godz. w lokomotywach może dojść do 400 i 500 kg. Ruszty poziome nadają się najlepiej do węgla chudych, zupełnie nie nadają się do torfu, miazgu i węgla brunatnych z wyjątkiem czeskich.

R u s z t y p o c h y ł e. /rys. 6 /.

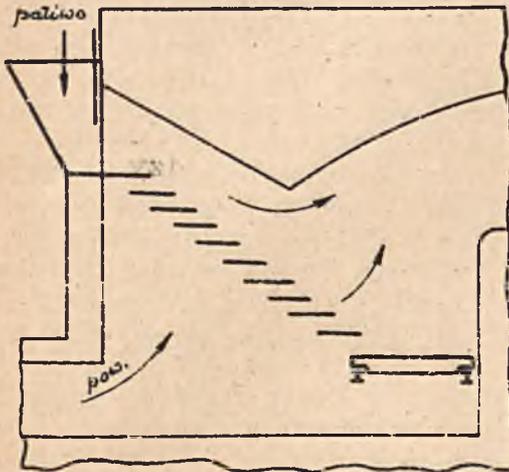


Rys. 6.

Są one tak pochylone, że paliwo w miarę spalania obsuwa się; dla koksu i torfu wystarczy pochycenie około 30°, dla węgla brunatnych ok. 35°, dla węgla kamiennych 40-45°. Spalanie na takich rusztach jest doskonałe: węgiel najpierw się ogrzewa, gazy wydzielające się dobrze mieszają się z powietrzem i spalanie jest zupełne, można też łatwo wprowadzić powietrze wtór-

ne. Na takich rusztach najlepiej spalać węgle długopłomienne, nie można natomiast spalać na nich węgla chudych, koksu, miazgu, węgla o łatwo topliwym popiele lub węgla łatwo spiekających się.

R u s z t y s c h o d k o w e /rys. 7/.



Te ruszty nadają się do najgorszych gatunków paliwa: torfu, trocin, węgla brunatnych itp. Paliwo suszy się bardzo dobrze na takim ruszcie przed spalaniem.

Ruszt mechaniczny.

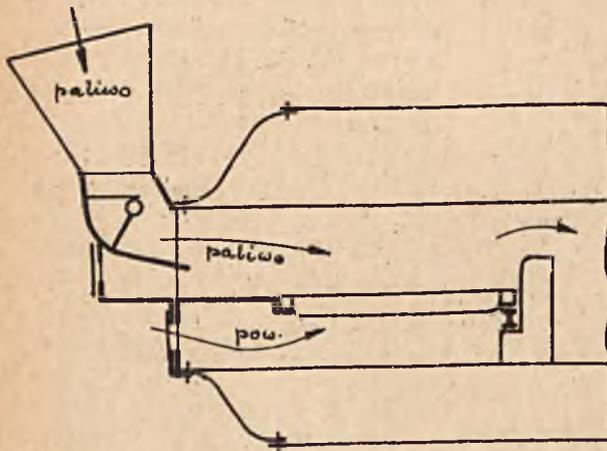
Zaletami takich palenisk są: nieliczna obsługa i spalanie ciągle bez otwierania drzwiczek, co pozwala na zmniejszenie nadmiaru powietrza /ok. 10% CO<sub>2</sub> w spalinach w porównaniu z 8% CO<sub>2</sub> przy ob-

słudze ręcznej/.

Rozróżnia się paleniska: a/ o ruszcie stałym /rys.8/:

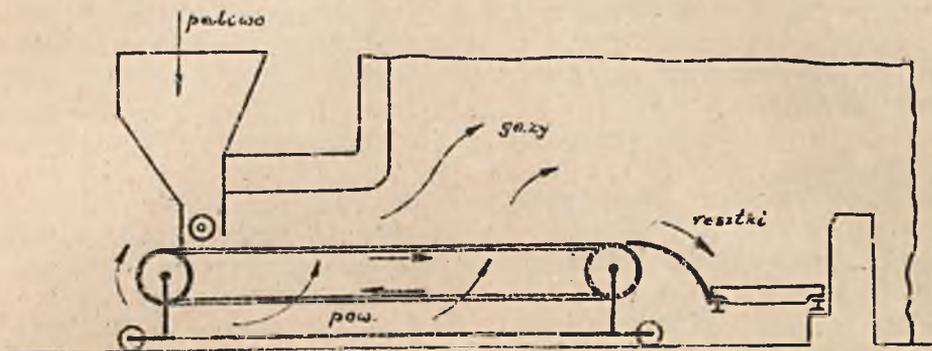
w tych paleniskach węgiel przechodzi przez lej na system cepów i odbijaków, które rozrzucają go równomiernie na cały ruszt. System ten w Polsce nie jest stosowany

b/ Paleniska o ruszcie ruchomym /rys.9/: te są w Polsce bardzo rozpowszechnione, gdyż nadają się znakomicie do węgla polskich, długopłomiennych; węgle chude nie zapaliłyby się gdyż padają na chłodny ruszt. Ruszt ten składa się z drobnych rusztówinek, tworzących taśmę bez końca, nawiniętą na szereg walców, obracanych za pomocą motoraka elektrycznego.



Rys. 8.

Szybkość ruchu rusztów i grubość warstwy węgla można łatwo regulować, co pozwala osiągnąć spalanie bezdymne.



Rys. 9.

**P a l e n i s k a d o p y ł u w ę g ł o -**  
w e g o stosują się dotąd głównie do pieców cementowych, mniej do kotłów parowych. Pył wdmuchiwany jest przez wentylator do obszernych komór paleniskowych, lub wprost do wnętrza pieca np. obrotowego. Wady i zalety tego sposobu spalania omówione były wyżej.

**W y b ó r p a l e n i s k a.** Do gorszych gatunków paliwa /torfu, węgla brunatnego, mialu/ stosować trzeba ruszty schodkowe, do węgla długopłomiennych ruszty pochylne, lub w większych instalacjach mechaniczne. Przy zmiennym obciążeniu palenisk najlepiej stosować ruszty poziome.

**Ś p a l a n i e b e z d y m n e** da się osiągnąć przez połączenie szeregu czynników, jak: wysokiej temperatury w palenisku, dobrego mieszania paliwa z powietrzem, nie za wysokiej warstwy paliwa /średnio około 12 cm. dla węgla/ i wreszcie odpowiedniego nadmiaru powietrza .

Koks, antracyt i węgiel drzewny nie dają dymu; do nich, jak i do węgla chudych trzeba stosować często ciąg sztuczny, gdyż ciąg kominowy nie wystarcza; ciąg sztuczny wytwarza się albo przez ssanie za pomocą strumienia pary wodnej, lub też tłoczeniem powietrza pod ruszt, oraz wentylatory np. w piecu cement. obrotowym. Stale stosuje się ciąg sztuczny tylko w lokomotywach i innych maszynach parowych ruchomych, stosowanie go w fabryce jest złem koniecznym.

### Paliwo ciekłe.

U w a g i o g ó l n e. Paliwo ciekłe posiada cały szereg cennych zalet w porównaniu z paliwem stałym: zajmuje 2-3 razy mniej miejsca od węgla kamiennego, a 7 razy od węgla brunatnego, licząc na tę samą ilość kaloryj. Temperatura spalania jest wyższa, bo stosować można mniejszy nadmiar powietrza i nie ma wcale popiołu. Poza tym można łatwo regulować bieg spalania i obsługa paleniska jest bardzo prosta. Do ruchomych motorów np. samochodów, samolotów jest to jedyne racjonalne paliwo, z tego samego względu znajduje ono teraz szersze zastosowanie na okrętach i wogóle tam, gdzie nie ma dużo miejsca do przechowywania paliwa.

W ostatnich czasach popyt na paliwo ciekłe wzrósł tak znacznie, że stanęliśmy wobec groźby szybkiego wyczerpania zapasów naturalnych. Stąd powstała tendencja do sztucznego otrzymywania paliwa ciekłego z paliwa stałego, którego zapasy są o wiele bogatsze, oraz do lepszego wyzyskania odpadków paliwa ciekłego drogą przerobu uszlachetniającego /krakowanie, uwodornianie/.

### Paliwo ciekłe naturalne.

Ropa naftowa jest jedynym przedstawicielem tej grupy. Występuje ona w bardzo wielu miejscach ziemi, głównie w okolicach podgórskich. Powstanie jej tłumaczymy podobnie do powstania węgla sapropelitowego; czynnikami działającymi były w tym wypadku: wysokie ciśnienie i temperatura, dzięki czemu nastąpiła destylacja rozkładowa resztek organicznych. Ropa naftowa jest skomplikowaną mieszaniną wielu związków organicznych, głównie węglowodorów. Składają się na nie 1/homologi metanu, 2/węglowodory cykliczne nasycone i 3/nie-

nasycone alifatyczne . W ropie amerykańskiej przeważają pierwsze i ostatnie, w rosyjskiej /z Baku/ - cykliczne , w polskiej i rumuńskiej znajduje się mieszanina dwóch pierwszych. Poza tym występują mniejsze, lub większe domieszki związków aromatycznych, związków azotu i siarki, oraz zanieczyszczenia mineralne.

Przeciętny skład elementarny ropy naftowej jest następujący: 85% C, 13% H, 1% O ; do 1% S i N, resztę tworzą zanieczyszczenia nieorganiczne.

Ciężar właściwy waha się w dość szerokich granicach: od 0,7 aż powyżej 1,0.

Wartość opałowa wynosi 10000 - 11000 Kcal/kg.

Bezpośrednie spalanie ropy naftowej jest nieekonomiczne, gdyż drogą destylacji frakcjonowanej, oczyszczenia, oraz przerobu środkami chemicznymi można znacznie podnieść jej wartość. Z tego też względu stosujemy przeważnie do spalania paliwo ciekłe sztuczne , w silnikach Diesel a również i ropę surową.

F r a k c j o n o w a n i e r o p y n a f t o w e j polega na destylacji z kotłów ogrzewanych gazami z paleniska. Dawniej pracowano w sposób periodyczny, obecnie stosuje się destylację ciągłą z szeregu najczęściej tarasowo ustawionych kotłów, przez które kolejno przepływa ropa. Każdy kocioł posiada określoną temperaturę i oddzielny odbieralnik, w którym zbiera się frakcja o określonym składzie, przy czym jest ogrzewany oparami z kotła poprzedniego. Istnieje więc tutaj stopniowanie temperatur.

Frakcje ropy naftowej: do 150° benzyna, od 150°-300° nafta, wyżej oleje ciężkie, używane jako paliwo ciekłe pod nazwą mazutu albo ropału oraz jako smary mineralne. Z gatunków ropy bogatych w parafinę daje się ona otrzymać przez wymrożenie oleju ciężkiego /parafinowego/.

Frakcje czyści się ługami, kwasami, substancjami adsorbującymi zanieczyszczenia i wodą. Najcenniejszą frakcją jest benzyna, używana w ogromnych ilościach jako paliwo do silników wybuchowych, dlatego też staramy się przerabiać na nią frakcje ropy wyżej wrzące. Prowadzą do tego dwa sposoby:

K r a k o w a n i e , tj. reakcja rozkładu cięższych frakcji ropy naftowej na niżej wrzące destylaty pod działaniem wysokiej temperatury, wysokiego ciśnienia, katalizatorów. Zależnie od warunków reakcji rozkład może pójść rozmaicie; istnieje wielka ilość patentów dotyczących prowadzenia tego procesu. W metodzie Burton'a ciśnienie wynosi 4-5 atm., temperatura około 400°, w metodzie Cross'a stosuje się ciśnienie ok. 50 atm., temperaturę 450°. Proces prowadzi się w kotłach, lub w aparatach analogicznych do przegrzewaczy pary; olej cyrkuluje przez ogrzewaną wężownicę. Benzyna otrzymana metodą krakowania zawiera więcej węglowodorów nienasyconych, niż benzyna z destylacji ropy ubogiej w węglowodory nienasycone. Przyczyną tego jest chemizm rozkładu węglowodorów o długim łańcuchu; rozpad następuje na 2 węglowodory o krótszym łańcuchu, z których jeden jest nasycony, a drugi nienasycony.

U w o d o r n i a n i e c i ęż k i c h f r a k c y j r o p y odbywa się sposobami podobnymi, jak uwodornianie węgla. Trudno przeprowadzić ścisłą granicę między tym procesem a krakowaniem, często stosuje się metody pośrednie.

#### Paliwo ciekłe sztuczne.

A / P r o d u k t y p r z e r o b u r o p y n a f t o w e j i g a z u z i e m n e g o .

B e n z y n a otrzymywana z destylacji ropy, wymrażana z gazu ziemnego "mokrego" tj. zawierającego pary ciekłych węglowodorów /Gazolina/, oraz otrzymywana drogą krakowania i uwodorniania olejów ciężkich jest bardzo cennym paliwem stosowanym do silników wybuchowych. Przerób ropy naftowej ma dzisiaj głównie na celu otrzymywanie benzyny a nie, jak dawniej - nafty. Do silników nadaje się lepiej benzyna zawierająca związki nienasycone, a więc z procesu krakowania, gdyż zawartość tych związków usuwa "stukanie" silnika. Do gatunków benzyny wywołujących "stukanie" dodaje się środków przeciwdziałających temu np. karbonylku żelaza /"Metalina"/, czteroetylołowiui etc. Stukanie pochodzi stąd, że wybuch następuje przedwcześnie, mechanizm tego nie jest dobrze

znany. Wartość opałowa benzyny wynosi ok. 10.000 Kcal/kg.

N a f t a straciła obecnie znaczenie na zastosowaniu wobec oświetlenia elektrycznego. Do silników ten rodzaj paliwa nie stosuje się. Z ważnych cech nafty należy wymienić wysoki punkt zapłonu, co przeciwdziała wybuchom lamp naftowych i pożarom.

O l e j g a z o w y stosuje się głównie do nawęglania gazu wodnego, oraz do silników Diesel a.

W y ż s z e f r a k c j e używamy jako paliwo ciekłe o wartości opałowej 10.000 - 11.000 Kcal/kg. /ropał, mazut/. Przerabia się je też na benzynę wyżej opisanymi metodami.

B/ P r o d u k t y p r z e r o b u s m o ł y w ę g l o w e j. Spalanie smoły węglowej, podobnie jak i ropy naftowej, jest marnotrawstwem; zresztą spala się ona dość trudno, dzięki zawartości związków aromatycznych. Zwykle smołę poddaje się destylacji periodycznej z kotłów, przy czym zbiera się frakcje następujące: olej lekki, średni, ciężki i antracenyowy. Pozostałość tworzy pak. Rektyfikacja olejów daje szereg ważnych surowców przemysłu organicznego w postaci związków aromatycznych i heterocyklicznych; oleje: ciężki i antracenyowy służą ponad to do konserwacji drzewa /podkłady kolejowe/ i do wymywania benzolu z gazu świetlnego i koksowniczego. Jako paliwo znajdują zastosowanie produkty następujące :

B e n z o l, który częściowo pochodzi ze smoły, w większej części jednak jest wymywany z gazu; składa się z mieszaniny benzenu z homologami i pewnymi zanieczyszczeniami. Stosuje się do silników wybuchowych głównie jako mieszanka z benzyną i spirytusem. Wartość opałowa benzolu wynosi ok. 9600 Kcal/kg.

O l e j e s m o ł o w e, tj. wyższe frakcje smoły, o wartości opałowej ok. 9000 Kcal/kg. stosowane są do silników Diesel a.

O l e j e z e s m o ł y w ę g l a b r u n a t n e g o, małe mają u nas zastosowanie, głównie zaś w Niemczech. Służą także do silników Diesel a.

Istnieją również zawiesiny sproszkowanego paliwa stałego w olejach smołowych, które należy zaliczyć do tego samego działu.

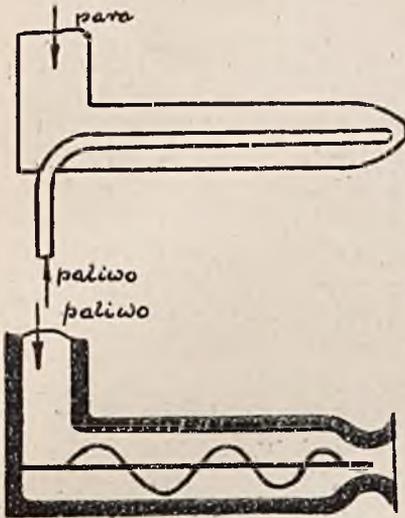
C/ C i e k ł e p a l i w o s y n t e t y c z -  
n e. Do otrzymania paliwa ciekłego syntetycznego prowa-  
dzą dwie drogi: uwodornianie paliwa stałego i odpadków  
ciekłego, opisane wyżej, oraz otrzymywanie paliwa ciekłe-  
go z gazowego, np. przy pomocy reakcji CO z H<sub>2</sub>/Fischer/.  
Ten drugi sposób dostarcza jednak dotąd produktów nie  
mających zastosowania jako paliwo techniczne. Otrzymy-  
wanie benzyny tą metodą zostało praktycznie rozwiązane,  
ale koszt produkcji nie wytrzymuje porównania z koszta-  
mi benzyny naturalnej w obu wypadkach, źródłem węgla  
jest paliwo stałe naturalne, źródłem wodoru gaz wodny.

D/ S p i r y t u s. Źródłem energii zawartej w tym  
paliwie jest energia słońca pobrana przez rośliny ro-  
snące obecnie, zamieniona w energię chemiczną węglow-  
danów. Spirytus posiada o wiele mniejszą wartość opało-  
wą, od węglowodorów /5400 Kcal/kg. spirytus 90%/, lecz  
pozwała na większe sprężanie; chociaż dobrze nadaje  
się do pędzenia silników, to jednak w eksploatacji jest  
droższy od benzyny. Obecnie prowadzi się propagandę sto-  
sowania spirytusu do celów motorowych ze względu na za-  
oszczędzenie zapasów ropy naftowej. Podwyższa się war-  
tość opałową przez domieszanie do spirytusu benzolu lub  
benzyny; mieszanki takie wchodzi w użycie. Aby umożli-  
wić mieszanie się z benzyną, należy spirytus odwodnić  
ponad 96%, co odbywa się przy pomocy destylacji azeotro-  
powej mieszaniny trójskładnikowej: alkoholu, wody i ben-  
zenu. Taka instalacja pracuje u nas w Kutnie.

#### Paleniska do paliwa ciekłego.

Dawniej spalano paliwo ciekłe w szeregu misek usta-  
wionych schodkowo w palenisku, mieszanie się z powie-  
trzem było niedostateczne i wydzielala się sadza.  
Inny sposób polegał na wkraplaniu paliwa u góry komory,  
co miało tę samą wadę, jak sposób poprzedni, choć w  
mniejszym stopniu. Obecnie rozpyla się paliwo przy po-  
mocy rozpylaczy zwanych forsunkami /rys. 10/, w których  
rozpyla je sprężone powietrze, lub lepiej para wodna,  
dająca płomień mniej ostry, niż przy stosowaniu powie-  
trza, albo też stosuje się rozpylacze Körtinga /rys. 11/.

działające na zasadzie siły odśrodkowej: paliwo zostaje wprowadzone w szybki ruch wirowy i rozpyla się. Paliwo gazowe.



rys. 10.

rys. 11.

U w a g i o -  
g ó l n e: Paliwo ga-  
zowe jest najcenniejszym paliwem. Zalety jego są następujące: doskonale miesza się z powietrzem i wymaga małego jego nadmiaru. Dzięki temu można osiągnąć wysoką temperaturę spalania i zwiększyć wydajność spalania. Poza tym dalsze zwiększanie wydajności spalania osiągamy, stosując regenera-

cję ciepła. Paliwo gazowe nie zostawia popiołu, daje czyste gazy spalinowe, nie dymi i spala się zupełnie, ilość spalonego paliwa daje się z łatwością regulować i dostosować w każdej chwili do zapotrzebowania. Jest to względem bardzo ważny, w gospodarstwie domowym. Kaloria zawarta w paliwie gazowym wykorzystana jest w całej pełni, nie jak kaloria zawarta w węglu i dlatego może być znacznie droższa /do 10 razy/. Opłaca się zatem zgazować węgiel, choć jest to połączone ze stratami. Wadą paliwa gazowego są straty, powstające przy jego otrzymywaniu oraz duże wymiary komór do spalania.

Poza spalaniem gaz znajduje zastosowanie do pędzenia silników gazowych. Wydajność tych silników jest znaczna, lecz buduje się je dotąd w skali niezbyt dużej, do kilku tysięcy KW, podczas gdy turbiny parowe można budować do kilkudziesięciu tysięcy KW.

Rozróżniamy gazy bogate / o dużej wartości opałowej / i ubogie. Pierwsze nadają się do otrzymywania wysokich temperatur z zastosowaniem regeneracji ciepła,

oraz szczególnie do celów gospodarstwa domowego. Spalanie bogatego gazu pod kotłami jest marnotrawstwem.

Paliwo gazowe naturalne czyli gaz ziemny składa się

głównie z  $\text{CH}_4$  i jego homologów z domieszką  $\text{CO}_2$  oraz  $\text{O}_2$  i  $\text{N}_2$  pochodzących z powietrza. Występuje w b. wielu miejscach kuli ziemskiej, zwłaszcza w okolicy pokładów ropy naftowej. W Polsce mamy bogate źródła gazu w Zagłębiu Borysławskim. Paliwo gazowe naturalne zajmuje poważną pozycję w bilansie energetycznym naszego kraju. Ilość ciepła otrzymywana z gazu polskiego wynosi około 5% ilości ciepła pochodzącego z węgla wydobywanego w Polsce.

Gaz ziemny wydobywa się z ziemi pod wysokim ciśnieniem, które trzeba redukować. Rozróżnia się gaz mokry i suchy. Gaz mokry zawiera pary ciekłych węglowodorów, oraz wyżej wrzące gazowe homologimetanu, które można wymrozić. Pierwsze dają gazolinę, drugie t.zw. gazol, tj. skroplone gazowe paliwo transportowane w bombach stalowych.

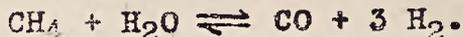
Zastosowania gazu ziemnego są liczne; ponieważ jest bardzo bogaty /wartość opałowa do  $10000 \text{ Kcal/m}^3$ /, więc najlepiej używać go do pieców z regeneracją, oraz do zasilania miast i fabryk. Do tego ostatniego celu służą rurociągi prowadzone niejednokrotnie na dalekie odległości. W Polsce istnieje taki rurociąg do Lwowa, Mościc, a w budowie są inne rurociągi. Gaz ziemny wymaga dużej ilości powietrza do spalania:



a mianowicie 10 objętości na 1 objętość gazu. Dlatego komory do jego spalania muszą być bardzo obszerne, a palniki muszą pozwalać na dobre zmieszanie z powietrzem. Obliczenia wykonane kilkanaście lat temu wykazały, że gospodarka gazowa w Zagłębiu Borysławskim była b. zła, spalono prawie 7 razy więcej gazu, niż było potrzeba, gdyż palono nim pod kotłami i pędzono maszyny parowe, zamiast używać bezpośrednio do napędu silników gazowych.

Próbowano również wyzyskać gaz ziemny jako surowiec chemiczny, np. drogą chlorowania i zmydlania  $\text{CH}_3\text{Cl}$

na  $\text{CH}_3\text{OH}$ , albo utleniania na formaldehyd, wreszcie jako surowca do otrzymywania wodoru, wedle reakcji:



Próby te nie dały dotąd zadawalających wyników. Obecnie jednak tematy te weszły znowu na porządek dzienny.

Nie znalazł zastosowania pomysł spalania metanu w silnikach gazowych, w celu otrzymywania b. wysokiej temperatury i utleniania azotu na  $\text{NO}$ . Amerykański gaz ziemny zawierający hel stosuje się do otrzymywania tego ostatniego /do balonów/.

Paliwo gazowe sztuczne otrzymuje się z paliwa stałego

lub ciekłego trzema metodami: 1/ przez destylację bez dostępu powietrza /odgazowanie/, - 2/ przez częściowe spalanie do  $\text{CO}$  lub  $\text{CO}$  i  $\text{H}_2$ / zgazowanie/, - 3/ przez nasycanie gazów parami paliwa ciekłego /karburyzacje/. Poza tym istnieje paliwo gazowe syntetyczne: acetylen, wodór.

Paliwo gazowe z odgazowania paliwa stałego i ciekłego.

A/ Gaz z suchej destylacji drzewa jest to produkt mało wartościowy, który najczęściej spala się pod kotłami lub retortami w samej fabryce.

B/ Gaz z suchej destylacji węgla w niskich temperaturach ma małe znaczenie z powodu ograniczonego stosowania tej metody. Otrzymuje się na większą skalę w Anglii i w Niemczech z węgla brunatnego. Gaz z pierwszego okresu destylacji nie pali się, bowiem zawiera dużo  $\text{CO}_2$ , gaz z drugiego okresu ma wysoką wartość opałową dochodzącą do  $8000 \text{ Kcal/m}^3$ .

C/ Gaz świetlny /węglowy/ jest produktem odgazowania węgla kamiennego w wysokich temperaturach / $1100 - 1250^\circ\text{C}$ /. Czysty gaz węglowy posiada wartość opałową ponad  $5000 \text{ Kcal/m}^3$ ; podczas wojny zaczęto mieszać go z gazem wodnym niekarburyzowanym,

Techn. chem. nieorg.

skutkiem czego wartość opałowa spadła niżej 4000 Kcal/m<sup>3</sup> i taką jest obecnie. Skład gazu przedwojennego i obecnego ujmuje zestawienie następujące:

Składniki gazu oczyszczonego:	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	cięż.węgl.	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Zawartość % przed wojną:	49	34	8	4	1	4
obecnie:	48	24	14	2	2	10

Dawniej, gdy gaz używano do oświetlania przez spalanie bez użycia siatek żarowych, wartość jego była proporcjonalna do siły świecenia płomienia. Świecenie powodują cząsteczki węgla pochodzące z rozkładu t.zw. ciężkich węglowodorów, rozżarzone w wysokiej temperaturze płomienia. Im większa była zawartość składników "dających światło" tj. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> i wyższych węglowodorów, tym gaz był bardziej wartościowy. Obecnie gaz rzadziej używa się do oświetlania, wyparty w znacznym stopniu przez oświetlenie elektryczne, a poza tym stosuje się koszulki Auera, których siła świecenia zależy od wysokiej temperatury płomienia. Składniki, które zaliczano dawniej do "dających światło", zeszyły na daleki plan, a na pierwszy wysunęły się składniki "dające ciepło", tj. H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>. Oprócz tych gazów odróżniamy jeszcze składniki gazu surowego, będące dpmieszkami szkodliwymi, np. H<sub>2</sub>S, HCN, NH<sub>3</sub>, CS<sub>2</sub> etc., gdyż działają szkodliwie na przewody i palniki, a po spaleniu pozostawiają przykrą i trującą woń /SO<sub>2</sub>/, wreszcie składniki obojętne, np. N<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub>, rozcieńczające gaz.

Skład gazu zależy od fazy destylacji: w miarę przedłużania ogrzewania procent CH<sub>4</sub> i ciężkich węglowodorów maleje, zaś procent wodoru<sup>4</sup> wzrasta. Podczas destylacji ulega rozkładowi NH<sub>3</sub>: im dłużej gaz styka się z rozżarzonymi ciałami stałymi, tym mniej azotu pozostaje w postaci NH<sub>3</sub>, a więcej w postaci N<sub>2</sub>; zwiększa się też zawartość HCN, który się tworzy z NH<sub>3</sub> i węglem. Reakcje te przebiegają wolno, przyspiesza je kontaktowo rozżarzony węgiel; para wodna "zatrzuwa" ten kontakt, dzięki czemu obecność jej chroni w dużej mierze NH<sub>3</sub> od rozkładu. Zetknięcie gazu z rozżarzonymi ściankami retorty sprzyja też powstawaniu naftalenu.

W y d a j n o ś ć g a z u zależy od gatunku węgla, temperatury i długości destylacji, oraz od ilości domieszanego gazu wodnego. Do odgazowania stosuje się węgiel gazowniczy, bogaty w części łatne, dający koks spieczony /II kategoria wedle Gruner'a i Bone'a/. Gatunek otrzymanego koksu nie gra wielkiej roli, gdyż jest on produktem ubocznym, głównym zaś jest gaz. W celu zbadania węgla na przydatność do celów gazowniczych należy przeprowadzić próbę wstępną Much'a / próba koksovania/, decydującą jednak jest tylko próba na dużą skalę. Podwyższenie temperatury zwiększa wydajność gazu, jednocześnie wartość opałowa zmniejsza się, dzięki ubywaniu metanu, a przybywaniu wodoru. Efekt cieplny destylacji, tj. iloczyn ilości i wartości opałowej gazu wzrasta ze wzrostem temperatury, jednak wzrastają zarazem koszty destylacji; należy więc znaleźć pewne optimum. Długość destylacji też ma znaczny wpływ na wydajność gazu; tutaj także wzrastają koszty wraz ze wzrostem wydajności, zatem konieczne jest stosowanie kompromisu. Dodatek gazu wodnego, stosowany najczęściej w postaci wpuszczania pary wodnej do retort pod koniec destylacji, pozwala znacznie zwiększyć wydajność gazu i wyzyskać częściowo ciepło koksu w endotermicznej reakcji tworzenia się gazu wodnego. Przytoczone zestawienie ilustruje zależność ilości, wartości opałowej gazu i efektu cieplnego destylacji od temperatury odgazowania, w przeliczeniu na 100kg. dobrego węgla gazowniczego:

Temperatura destylacji	Ilość gazu m <sup>3</sup>	Wart. opał. Kcal/m <sup>3</sup>	Efekt destylacji Kcal/100 kg.
Niżej 1100°	31,0	5500	170500
1140 - 1180°	35,4	5210	184400
1180 - 1220°	37,2	5020	186700
1220 - 1250°	38,4	5030	193200

Liczby te odnoszą się do czystego gazu węglowego; dodatek 10-25% gazu wodnego podnosi wydajność gazu do 48 m<sup>3</sup>, obniżając jednocześnie wartość opałową do 4000 Kcal/m<sup>3</sup>, a nawet niżej. Wydajność gazu ze 100 kg. węgla stale wzrasta, w roku 1858 wynosiła 22,5 m<sup>3</sup>, w 1908 30,5 m<sup>3</sup>, obecnie dochodzi do 48 m<sup>3</sup>.

P r z y k ł a d II. Obliczenie wydajności procesu

odgazowania. Wartość opałowa węgla wynosi 7000 Kcal/kg. przez odgazowanie 100kg. otrzymuje się 45 m<sup>3</sup> gazu o wartości opałowej 4000 Kcal/m<sup>3</sup>, oraz 60 kg. koksu, z których 10 kg. zużywa się do opalania pieca. Wartość opałowa koksu wynosi również 7000 Kcal/kg.

Wartość opałowa węgla zużytego:  $W_1 = 7000 \cdot 100$  Kcal.

Wartość opałowa otrzymywanego gazu:  $W_2 = 4000 \cdot 45$  Kcal.

Wartość opałowa koksu niezaużytego  
na opał pieca:  $W_3 = 7000 \cdot 50$  Kcal.

Wydajność odgazowania wyniesie zatem:

$$\frac{4000 \cdot 45}{7000 / 100 - 50} = 0,51$$

Mimo tak znacznych strat /49%/, odgazowanie węgla opłaca się, gdyż otrzymane paliwo gazowe jest cenniejsze od paliwa stałego i kalorie w nim zawarte można też sprzedawać znacznie drożej, niż kalorie zawarte w węglu, poza tym otrzymuje się szereg produktów ubocznych, mających dużą wartość .

**P r o d u k t y u b o c z n e i i c h w y d a j n o ś ć:** Ze 100 kg. dobrego węgla gazowniczego otrzymuje się:

ok. 60-68 kg. koksu  
ok. 5 kg. smoły  
ok. 8 kg. wody amoniakalnej. ca: 3%

Smołę przerabia się przez destylację frakcjonowaną, a potem sposobami chemicznymi, wodę amoniakalną przerabia się na siarczan amonu, lub też steża się ją. W obu wypadkach stosuje się destylację w kolumnach rektyfikacyjnych, opisaną w rozdziale oddzielnym / przemysł NH<sub>3</sub> z paliwa, związki azotu/.

**Z a s t o s o w a n i e g a z u ś w i e t l n e g o .** Początkowo gaz służył do oświetlania. Oświetlenie gazowe wprowadzono po raz pierwszy w Anglii /Murdoch, 1892/, tam też nastąpiło opracowanie aparatu

tury gazowniczej i wielki rozwój tego przemysłu. Do dziś dnia gazownictwo jest najsilniej rozwinięte w Anglii. Początkowo używano do oświetlania płomień motylkowy, który później zastąpiono palnikiem Argand'a, w którym gaz pali się, wypływając z szeregu otworków w rurce metalowej zgiętej w postaci koła. W tym okresie najważniejszą cechą gazu była jego siła świetlna. Około roku 1890 Auer wynalazł siatkę żarową, której działanie polega na silnym promieniowaniu światła przez mieszaninę 99% tlenku toru i 1% tlenku ceru rozżarzoną w płomieniu gazowym nieświecącym. Tłénki te otrzymuje się z przerobu chemicznego rzadkich minerałów: monacytu i torytu. Mechanizm świecenia nie jest dokładnie wyjaśniony. Mieszaniny o innym stosunku składników świecą słabo. Dzięki zastosowaniu siatek Auera siła świetlna palnika gazowego wzrosła prawie 20-to krotnie w porównaniu ze starym palnikiem Argand'a. Wynalazek ten wzmocnił znacznie pozycję gazu wobec dawnego konkurenta - nafty i nowego - elektryczności. Jednocześnie znalazł gaz zastosowanie do ogrzewania, zwłaszcza w gospodarstwie domowym. Stosuje się do tego celu palniki zbudowane na zasadzie palnika Bunsen'a. Silnego konkurenta spotkał gaz w postaci oświetlenia elektrycznego, które udoskonalało się coraz bardziej. Zalety światła elektrycznego przeważały szalę na niekorzyść gazu, choć dotąd oświetlenie gazowe kalkuluje się na ogół taniej.

Zależy to głównie od ceny 1 KWG. energii elektrycznej, która, zależnie od warunków miejscowych, waha się w szerokich granicach. Obecnie gaz używa się głównie do ogrzewania w gospodarstwie domowym, jest bowiem paliwem najlepiej nadającym się do tego celu pod względem ekonomii i czystości w użyciu. Do oświetlania stosuje się rzadziej i w starszych instalacjach, stosunkowo większe znaczenie ma oświetlenie ulic przy pomocy gazu sprężonego. Dużą wadą gazu są jego własności trujące, które zawdzięcza on obecności CO. Usunięcie CO z gazu jest w zasadzie możliwe, ale wymaga dodatkowej aparatury.

Oświetlenie gazowe, jak i elektryczne jest bardzo mało wydajnym sposobem zamiany energii chemicznej, wzgl. elektrycznej na energię promieniowania widzialnego. Znaczna część dostarczonej energii zamienia się w ciepło, a tylko kilka procent zostaje wypromieniowane w postaci światła. Idealnym było by światło zimne, podob-

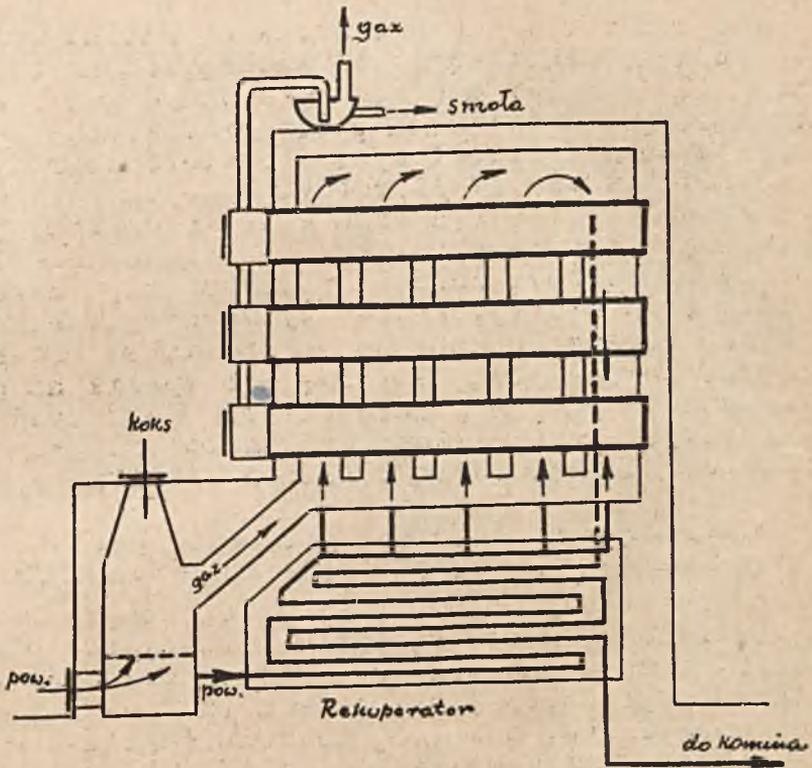
ne do luminescencji, jakie np. wysyłają robaczki świętojańskie; proces takiego świecenia był by ilościową zamianą energii chemicznej na energię promienistą dostępną dla oka ludzkiego.

**A p a r a t u r a g a z o w n i c z a.** Początkowo poddawano destylacji węgiel w retortach żelaznych, które nie wytrzymały wysokich temperatur, po tym zaczęto używać retorty z szamoty, pozwalające stosować wyższe temperatury destylacji. Szamota jest materiałem porowatym, mimo to gazy, a nawet wodór nie dyfundują przez nią w dostrzegalnym stopniu, gdyż wewnątrz retorty pokrywa się warstwą grafitu pochodzącego z pyrogenetycznego rozkładu ciężkich węglowodorów. Warstwa ta zmniejsza co prawda przewodnictwo cieplne, ale za to dobrze uszczelnia retortę. Prócz tego grafit ten jest cennym produktem ubocznym: co pewien czas usuwa się go z retorty, rozgrzewając ją z zewnątrz i wdmuchując jednocześnie zimne powietrze do wnętrza przez specjalną rurę. Grafit pęka i odstaje od ścian retorty. Początkowo stosowano retorty poziome, obecnie zostały one niemal zupełnie wyparte przez retorty pionowe i piece komorowe. W ostatnich czasach rozpowszechniły się systemy ciągłe.

**R e t o r t y p o z i o m e** miały przekrój eliptyczny i umieszczone były trzema rzędami po trzy sztuki w piecu ogrzewanym gazem generatorowym. Długość retort wynosiła 3-7 metrów; ładowane były początkowo ręcznie, po tym mechanicznie przez otwór w żelaznej, zamykanej dźwiczkami, nasadzie retorty. Rury odprowadzające gaz zaczynały się u tej nasady i kończyły w korycie wypełnionym wodą i smołą skroploną z gazu, która tworzyła zamknięcie hydrauliczne /"hydraulika"/. W ten sposób każda retorta odcięta była od ogólnego przewodu gazowego i powietrze dostające się do wnętrza podczas ładowania nie mieszało się z gazem. Powietrze wtórne podgrzewało się w rekuperatorze i mieszało z gazem generatorowym, po czym następowało spalanie w szeregu palników między retortami. Rozdzielał tej przestrzeni na palniki miał na celu uzyskanie równomiernego przepływu gazów i ogrzewania.

Czas trwania destylacji wynosił 6 godzin, zużycie koksu do ogrzewania pieca początkowo ok. 20 kg. na 100kg. odgazowanego węgla, po zastosowaniu paliwa gazowego i re-

kuperacji około 15 kg.



Rys. 12.

Wadą retort poziomych jest długotrwałe stykanie się gazu z rozżarzonym węglem i ściankami retorty w górnej jej części, skutkiem czego zachodzą procesy pyrogenacji: tworzy się dużo naftalenu i węgla w smoła, amoniak rozkłada się w dużym stopniu na azot, oraz tworzy HCN. Poza tym zużywają one dużo opału i ładowanie jest niewygodne.

Zaletą retort poziomych jest bezpośrednie transportowanie z retort do generatora, wskutek czego nie traci się jego ciepła namacalnego.

Retorty pochylone skonstruowane były podobnie do retort poziomych, lecz pochylone ku wylotowi

pod kątem ok.  $30^{\circ}$ . Miało to na celu ułatwienie wyładowywania. Retorty te nie przyjęły się, gdyż ogrzewanie ich było nierównomierne.

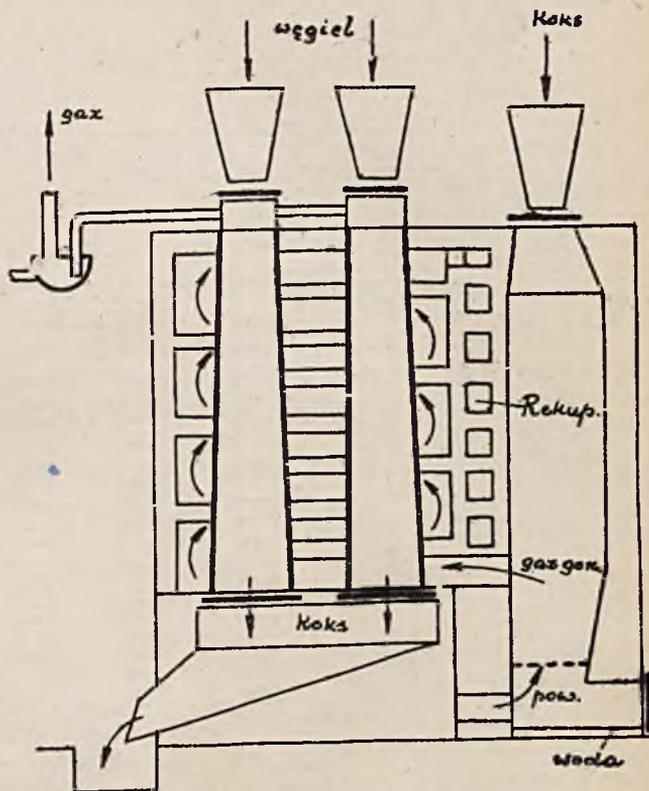
Retorty pionowe /dessauskie, Bueb'a/ mają przekrój prostokątny ze zaokrąglonymi rogami. Stoją we 2 lub 3 rzędy w piecu ogrzewanym gazem mieszanym generatorowym. W ścianach pieca umieszczone są rekupe-ratory. Wysokość retort wynosi około 5 metrów, w jednym piecu znajduje się 12-13 retort o pojemności 600 kg. węgla każda. Destylacja trwa 8 do 10 godzin, przy czym zużywa się około 14 kg. koksu na odgazowanie 100kg. węgla. Pod koniec odgazowania wpuszcza się do retort pewną ilość pary wodnej, która wytwarza gaz wodny i chłodzi koks. Następnie koks usuwa się dołem retort i natychmiast zalewa wodą, aby się nie spalił na powietrzu. W ten sposób traci się dużo ciepła. Koks spod retort transportuje się częściowo do generatora przy pomocy podnośnika /transportera/, reszta idzie na sprzedaż.

Destylacja w retortach pionowych posiada szereg zalet w porównaniu z destylacją w retortach poziomych.

Wnętrze retorty pionowej jest mniej rozgrzane niż brzegi; gaz idąc ku górze środkiem retorty nie ulega pyrogenacji, a co najważniejsze, krócej przebywa w retorcie. Skutkiem tego smoła jest rzadsza, zawiera mniej węgla, paku i naftalenu, a więcej benzolu, daje się nawet spalać w silnikach. Gaz zawiera więcej  $NH_3$ , a mniej  $N_2$  i  $HCN$ . Koks z retort pionowych jest bardziej zwarty i mocny, gdyż węgiel podczas odgazowania znajduje się pod ciśnieniem własnej warstwy kilkumetrowej wysokości. Korzystnym jest również i to, że piec o retortach pionowych zajmuje mało miejsca.

Retorty pionowe o ruchu ciągłym /syst. Glover - West/. Ciągłość pracy posiada szereg poważnych zalet, dlatego też retorty tego systemu rozpowszechniły się szybko i pracują obecnie w szeregu większych gazowni między innymi w Gazowni Warszawskiej. Retorty o przekroju owalnym stoją czterema rzędami w piecu opalanym gazem generatorowym. Spalające się gazy przechodzą przez szereg równoległych poziomych kanałów, przy czym można indywidualnie regulować temperaturę dowolnego poziomu retort. U góry gazy przechodzą przez kilka kanałów poziomych w jedną i

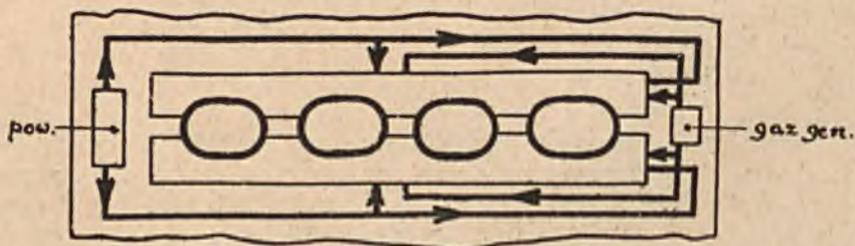
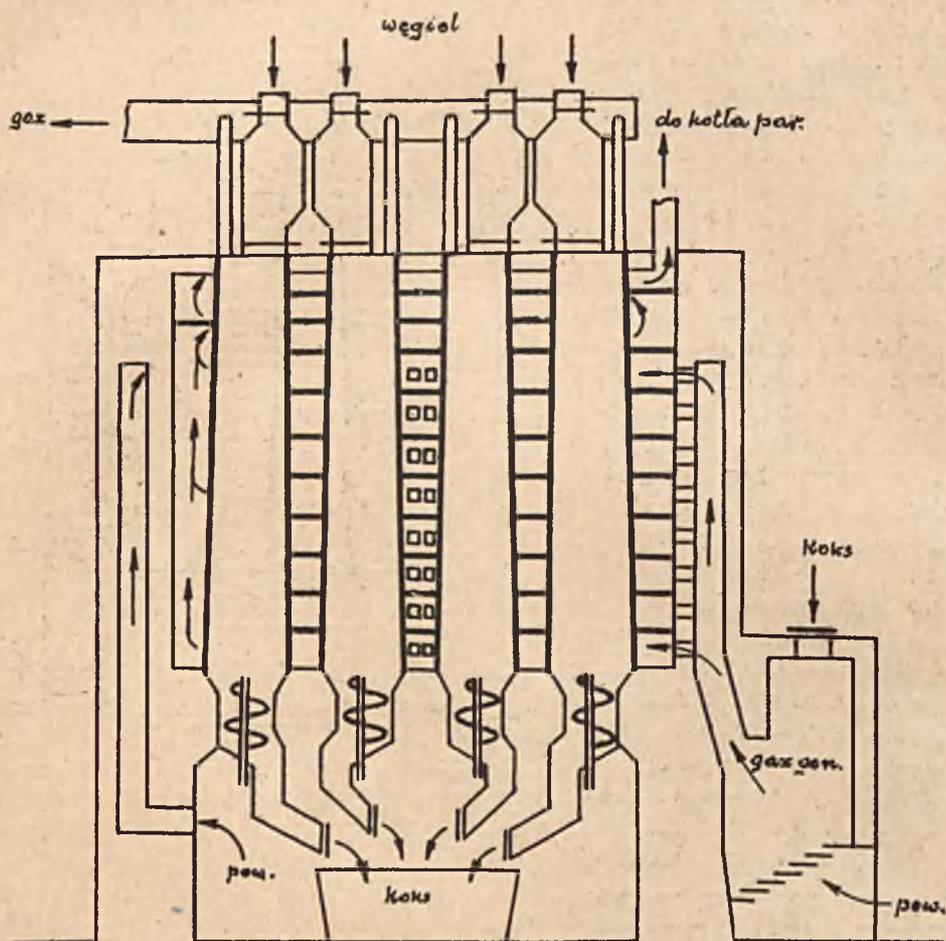
w drugą stronę, podobnie jak w piecach o ruchu periodycznym. Powietrze i gaz dostają się do pieca dwoma kanałami wmurowanymi w jego ściany, a po tym zasilają przy pomocy przewodów poziomych piętra pieca. Zasilanie odbywa się w 2 miejscach: koło kanału gazowego i w środku, tworzą się przy tym krzyżujące się prądy płomienia; ma to na celu równomierne ogrzewanie wszystkich retort. Gazy spalinowe nie przechodzą przez rekuperator, a oddają swe ciepło kotłowi parowemu. Para z tego kotła służy między innymi do zasilania retort. Węgiel zasypuje się u góry poprzez skrzynki z podwójnym zamknięciem do retort, w których posuwa się powoli, a stale w dół. Ponieważ węgiel znajduje się tutaj w ciągłym ruchu, a gaz opuszcza szybko retortę, nie przegrzewając się, więc koks jest mniej wytrzymały, za to powstaje dobra smoła i duża jest wydajność  $\text{NH}_3$ , a mała naftalenu. Rozgrzany u dołu retort węgiel dostaje się do części stożkowo zwężonej. Opiera się on w tym miejscu na dużym, płaskim ślimaku obracającym się z szybkością 1 obrotu na godzinę od motoru elektrycznego. Ślimak



*prawy system Welsch*

Rys. 13.

Węgiel zasypuje się u góry poprzez skrzynki z podwójnym zamknięciem do retort, w których posuwa się powoli, a stale w dół. Ponieważ węgiel znajduje się tutaj w ciągłym ruchu, a gaz opuszcza szybko retortę, nie przegrzewając się, więc koks jest mniej wytrzymały, za to powstaje dobra smoła i duża jest wydajność  $\text{NH}_3$ , a mała naftalenu. Rozgrzany u dołu retort węgiel dostaje się do części stożkowo zwężonej. Opiera się on w tym miejscu na dużym, płaskim ślimaku obracającym się z szybkością 1 obrotu na godzinę od motoru elektrycznego. Ślimak



Rys. 14.

*glow- West*

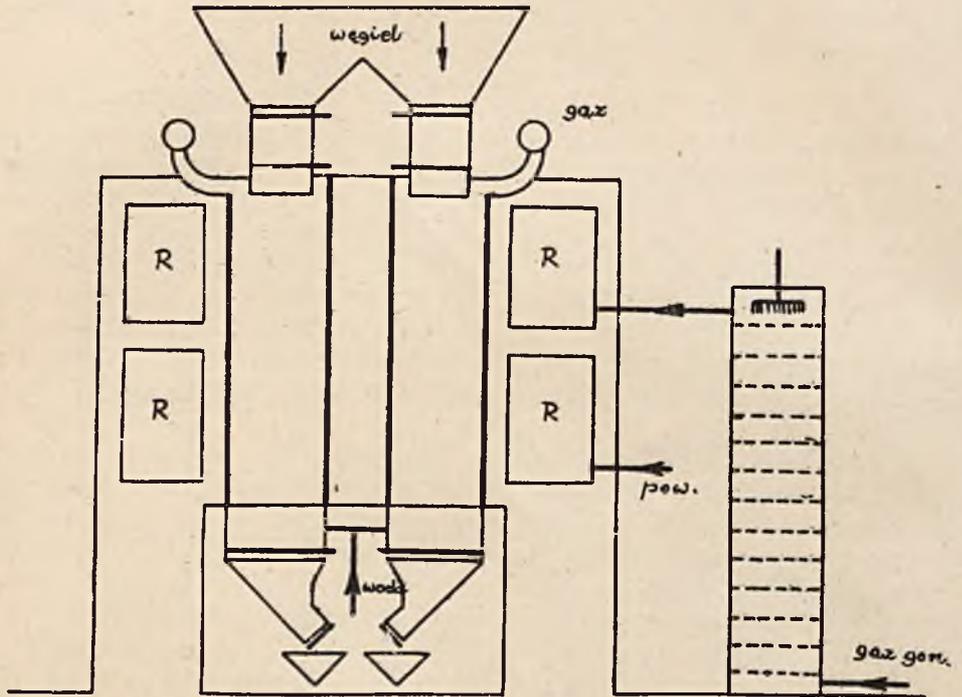
wygarnia powoli węgiel z retorty do części położonej niżej, z której usuwa się koks co 2 godziny. Przez wydrążoną oś ślimaka wpuszcza się parę wodną przegrzaną, która wytwarza w części stożkowo zwężonej gaz wodny i gasi koks. Gaz wodny miesza się z gazem węglowym i uchodzi przez rury z górnej części retort do ogólnego przewodu zbiorczego w postaci koryta. Osiada tam część smoły. Zużycie koksu na opalanie retort wynosi zaledwie 10 kg. na 100 kg. węgla.

**P i e c e k o m o r o w e.** Ostatnio zaczęły przyjmować się w gazownictwie piece komorowe, wzorowane na piecach koksowniczych. Zaletą ich jest mniejsza obsługa; proces odgazowania trwa dłużej, niż w retortach /ponad 24 godz./, koks powstaje lepszy. Dają się jednak stosować tylko w większych gazowniach, gdyż produkcja ich jest bardzo wielka, a skład gazu waha się silnie, zależnie od fazy destylacji, muszą być zatem użyte wielkie zbiorniki. Istnieje wiele systemów pieców komorowych o komorach pionowych, ukośnych i poziomych.

Wielkie piece komorowe Koppers'a o komorach poziomych posiadają pojemność 10 tonn węgla, pracują w sposób ciągły, dają dobry koks i zużywają mało paliwa do ogrzewania, stosują się w niektórych wielkich gazowniach. Jako materiał nakomory używa się zamiast szamoty cegły krzemionkowej /dynas/. Komory są płaskie i długie: wysokość wynosi 2,5 - 3m., szerokość 0,5 m., długość 10 m. Szczegóły opisane są w ustępie poświęconym koksownictwu.

Małe piece komorowe o komorach pionowych nadają się również i do gazowni mniejszych. Piece Koppers'a tego typu posiada gazownia: Krakowska i Poznańska. Komory mają wymiary następujące: wysokość 9 m., szerokość 0,45 m., długość 2 m. Znajdują się one w piecu ogrzewanym gazem z oddzielnego, centralnego generatora. Gaz generatorowy po oczyszczeniu w skruberze z wodą nagrzewa się w regeneratorach umieszczonych w ścianach pieca, ogrzewa się również powietrze wtórne. Spaliny ogrzewają komory z boków. Węgiel dostaje się do komór z góry, podobnie jak w systemie Glover-West, również koks zostaje odprowadzony co pewien czas z dołu. Do dolnej części komór wtryskuje się wodę rozpyloną, która chłodzi koks, two-

rzy parę i daje gaz wodny. Przebieg odgazowania jest ciągły. Zużycie paliwa na opał wynosi 14 kg. koksu na 100 kg. węgla, wydajność gazu do 48 m<sup>3</sup>, wartość opałowa około 4000 Kcal/m<sup>3</sup>. Wydajność NH<sub>3</sub> również jest dobra, jakość koksu nie ustępuje jakości w metodach periodycznych.



Rys. 15.

Z a m k n i ę c i e p r z e w o d ó w g a -  
z o w y c h . R e t o r t y o d d z i e l a n e s ą d o g ł ó w n e g o p r z e -  
w o d u g a z o w e g o z a p o m o c ą t. z w. h y d r a u l i k i, t j. k o r y t a  
z w o d ą i s k r o p l o n ą w n i e j s m o ł ą, w k t ó r e j z a n u r z a j ą  
s i ę k o ń c e r u r d o p r o w a d z a j ą c y c h g a z z r e t o r t. G a z j e s t  
s s a n y z n a d w o d y, d z i ę k i c z e m u c i ę n i e n i e w r e t o r t c i e s t a -  
l e p r z e w y ż s z a c i ę n i e n i e w p r z e w o d a c h i g a z s w o b o d n i e  
w y d o s t a j e s i ę p o p r z e z z a m k n i ę c i e. P r z y w y ł ą c z a n i u r e -  
t o r t y g a z d z i ę k i h y d r a u l i c e n i e m o ż e s i ę w y d o s t a ć z p r z e -  
w o d ó w d o r e t o r t y. W s y s t e m a c h c i ą g ł y c h h y d r a u l i k i n i e  
m a, p r z e w o d y z a m y k a s i ę w e n t y l a m i.

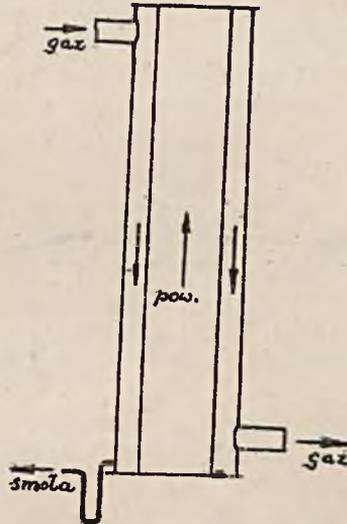
O c z y s z c z a n i e g a z u p o l e g a n a u s u -

nięciu zeń składników działających szkodliwie na przewody, oraz dających po spaleniu produkty szkodliwe/ $H_2S$ /. Oprócz tego usuwa się produkty uboczne destylacji zawieszane jako mgła, lub zmieszane z gazem w postaci gazów i par /smoła,  $NH_3$ ,  $HCN$ , naftalen, benzen/.

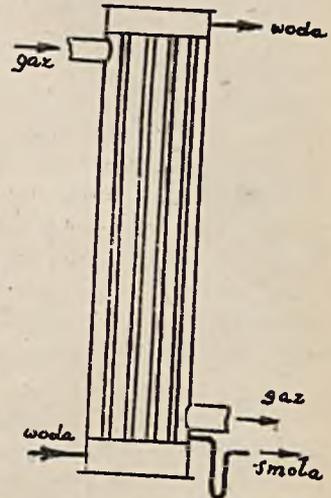
Odzielanie smoły i wody amoniakalnej następuje częściowo w hydraulicznie. Do wydzielenia tych składników potrzebna jest niska temperatura, należy więc gorący gaz ochłodzić. Chłodzenie wstępne prowadzi się w chłodnikach powietrznych

/rys. 16/ o podwójnych ściankach, między którymi przepływa gaz z góry w dół.

Powietrze ogrzewa się od gazu przeponowo i płynie wewnątrz cylindra do góry /zasada chłodnicy kominowej/. Kondensaty w postaci smoły i wody amoniakalnej zbierają się u dołu i odprowadzone zostają przez lewar. Chłodzenie powietrzem jest mało intensywne; dawniej uważano, że jest to jego zaletą, gdyż następuje w tych warunkach frakcjonowane wydzielanie się skondensowanych oparów i częściowe ich rozdzielanie. Obecnie chłodzimy szybko, gdyż w tych warunkach wydzielająca się smoła lepiej rozpuszcza naftalen i inne składniki, skutkiem czego oczyszczenie jest dokładniejsze.



Rys. 16.



Rys. 17.

Do szybkiego chłodzenia stosuje się chłodniki wodne najczęściej przeciwprądowe, jak na rysunku 17. Używa się również chłodników o rurach poziomych chłodzonych wewnątrz wodą. Rurki podzielone są na sekcje, woda przepływa zygzakowato do góry, jednocześnie zimna woda ścieka na zewnątrz rurek w dół. Gaz dąży do góry i styka się bezprzeponowo z wodą w przeciwprądzie. Woda wymywa zeń  $NH_3$  i ułatwia skraplanie się smoły.

Gaz wchodzi do chłodników w temp. około  $60^{\circ}$ , wychodzi oziębiony do  $15^{\circ}$  po przejściu przez baterię składającą się z czterech szeregowo ustawionych aparatów. Smoła i woda amoniakalna, zawierająca przeważnie sole amonowe "nieletne" tj. nierozkładające się około  $50^{\circ}$  /chlerek, siarczan, siarczyn, tiosiarczan etc./ przechodzi do wielkich zbiorników, w których warstwy rozdzielają się /smoła, jako cięższa, opada na dno/, po czym zostają odprowadzone do dalszego przerobu drogą destylacji. Przerób wody amoniakalnej opisany będzie w oddzielnym rozdziale / p. przemysł  $\text{NH}_3$  z paliwa/. W gazie pozostaje jeszcze sporo  $\text{NH}_3$  w postaci soli "lotnych"  $\text{NH}_4$ , tj. węglanu, siarczku, cjanu etc. Składniki "kwaśne" przeważają w gazie, to też nie można usunąć całkowicie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{HCN}$  wraz z amoniakiem. Usuwanie  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{HCN}$  odbywa się dalej.  $\text{CO}_2$  pozostawiamy w gazie. W Anglii usuwa się  $\text{CO}_2$  przy pomocy  $\text{CaO}$ , który wiąże też zawarty w gazie  $\text{CS}_2$  wobec  $\text{H}_2\text{S}$  na tlenek wapnia:  $\text{CaS} + \text{CS}_2 = \text{CaCS}_3$ .

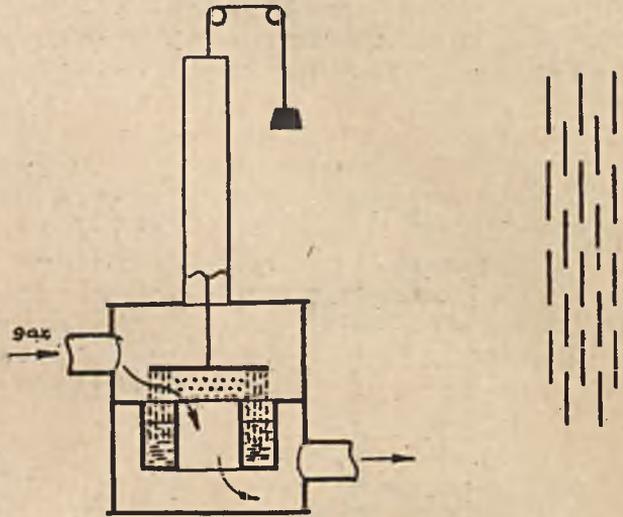
Gaz wychodzący z chłodników zawiera zawiesiny kropelek smoły, trudne do usunięcia. Przepuszcza się go na przód przez pompę, której zadanie polega na ssaniu gazu z retort i tłoczeniu go z drugiej strony do dalszej aparatury. Pompy bywają tłokowe, lub częściej skrzydłowe / ekshaustory/, wytwarzają małe ciśnienie, lecz przepuszczają znaczne ilości gazu /np.  $150\ 000\text{m}^3$ /dobę/.

Zmniejszenie ciśnienia w retorcie ma na celu uniknięcie strat wskutek dyfuzji gazów poprzez jej ścianki, do pieca. Ekshaustory zaopatrzone są w automatyczne regulatory ciśnienia gazu. Gdy ciśnienie po stronie tłoczenia wzrośnie zbyt wysoko, wówczas regulator zaczyna przepuszczać część gazu z powrotem na stronę ssania. Do uwolnienia gazu od zawiesin smoły służą odsmalacze.

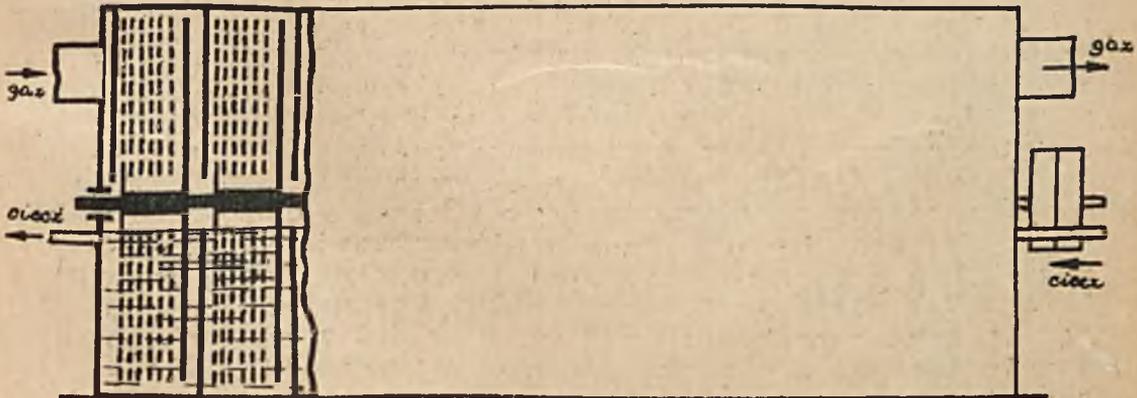
Rys. 18. przedstawia odsmalacz Pelouze a, w którym gaz przechodzi przez klosz zawieszony nad wodą, zbudowany z kilku /np. pięciu/ blach dziurkowanych. Otwory tych blach nie znajdują się naprzeciw siebie, gaz musi kilkakrotnie zmieniać kierunek i uderzać o blachy, dzięki czemu mgła osiada.

b/ O c z y s z c z a n i e o d n a f t a l e n u. Gaz nasycony naftalenem zawiera w  $30^{\circ}$   $1\text{ gr.}/\text{m}^3$  naftalenu, zaś w  $0^{\circ}$   $0,15\text{ gr.}/\text{m}^3$ , ochładzając się zatem w przewodach gazowych poniżej zera/ w porze zimowej/

może spowodować zatkanie rur. Należy zatem naftalen wypłukać z gazu, co się odbywa w płuczce naftalenowej. Jako rozpuszczalnik stosuje się olej antracenyowy nasycony benzenem; ma to na celu zachowanie par benzenu w gazie, jest on bowiem również dobrze rozpuszczalny w oleju antracenyowym. Nasycony naftalenem olej usuwa się do zbiornika ze smołą, lub usuwa zeń naftalen przez destylację, po czym zawraca się z powrotem. Płuczkę stosowaną do tego celu przedstawia rys.19. Jest to t.zw. płuczka standardowa /wzorcowa/, w postaci leżącego cylindra podzielonego pionowymi ściankami na komory. W komorach tych obracają się na wspólnym wale pę-

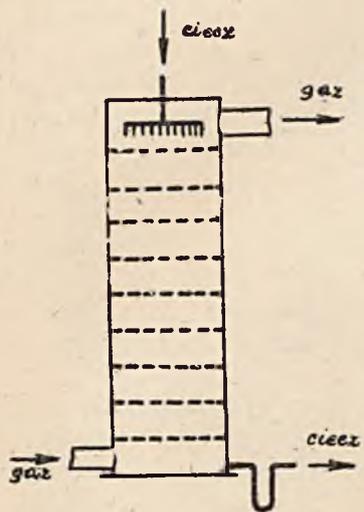


Rys. 18.



Rys. 19.

ki równoległych blach dziurkowanych zanurzonych dolną częścią w cieczy znajdującej się w cylindrze. Gaz cyrkuluje między zwilżonymi blachami, powierzchnia zetknięcia jest duża. Ciecz płynie powoli w przeciwnym kierunku do gazu.



Rys. 20.

Używa się również do wmywania naftalenu t.zw. skruberów, t.j. wież podzielonych sitami na piętra. Ciecz zrasza górne sito, po tym przecieka w dół, tworząc deszcz kropli, gaz dąży w przeciwnym kierunku do góry /rys.20 /.

Przy dobrym chłodzeniu gazu, zawierającego mało naftalenu, można pominąć oczyszczanie od naftalenu, jak np. w gazowni warszawskiej.

**c / O c z y s z c z a -  
n i e o d HCN** miało znaczenie dawniej gdy gaz z retort poziomych zawierał stosunkowo dużo tego składnika. Do wmywania HCN stosowano płuczki analogiczne do płuczek

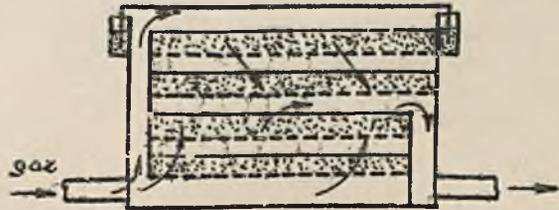
naftalenowych. Metoda pochłaniania Bueba polegała na wmywaniu gazu roztworem  $FeSO_4$ , który reagował z HCN wobec  $NH_3$  i  $H_2S$ , dając szereg związków cjanowych częściowo rozpuszczalnych w wodzie np.  $Fe/NH_4/4Fe/CN/6$ , częściowo nierozpuszczalnych, np.:  $Fe/NH_4/2Fe/CN/6$  i  $Fe/CN/2$ . Około 1/3 część HCN przechodziła w związki rozpuszczalne, reszta w nierozpuszczalne. Tworzył się t.zw. szlam cjanowy, który dalej przerabiano na cjanki i żelazocjanki metodami opisanymi niżej /przemysł związków cjanowych/. Płuczki Bueba nie opłacają się w gazowniach z retortami pionowymi i komorami, gdyż zawartość HCN w gazie jest bardzo mała. Obecnie nie stosuje się ich, a pochłanianie HCN razem z  $H_2S$  w skrzynkach z rudą ławkową, a związki cjanowe wytwarza się syntetycznie.

**d / O c z y s z c z a n i e o d  $NH_3$**  odbywa

się w baterii skrubców zasilanych zimną wodą, lub w płuczkach standardowych. Niska temperatura i przeciwny prąd pozwalają osiągnąć znacznie większe stężenie  $\text{NH}_3$ . Zwykle otrzymuje się wodę amoniakalną o zawartości około 3%  $\text{NH}_3$ , zawierającą głównie "lotne sole" amonowe. Łączy się ją z wodą amoniakalną skroploną w chłodnikach i poddaje rektyfikacji. Oczyszczanie gazu od  $\text{NH}_3$  przez absorpcję w  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , jak to się robi w koksowniach, nie przyjęło się; gaz ulega przy tym niekorzystnym zmianom.

e/ O c z y s z c z a n i e o d  $\text{H}_2\text{S}$  /iHCN/ odbywa się w skrzynkach żelaznych z pokrywą uszczelnioną piaskiem, lub gumą. /rys. 21/. Na sitach drewnianych leży wewnątrz masa oczyszczająca,

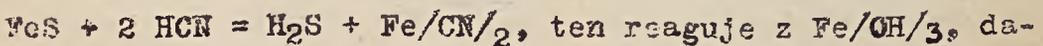
której głównym składnikiem jest  $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ . Stosuje się rudę żakową, odpadki  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  z przeróbki boksytu/masa "Lux"/, rzadziej wypałki pirytowe. Kilka skrzyń łączy się w szereg, stosując zasadę przeciwny prąd: gaz świeży wpuszcza się do skrzyni z najbardziej zużytym  $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ . Co pewien czas przełącza się skrzynie, wyjmując masę użytą, a ładując świeżą. Reakcja pochłaniania przebiega według schematu:



Rys. 21.

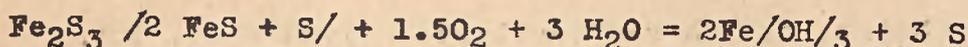


HCN pochłania się również:

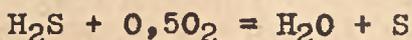


jąc błękit pruski. Regeneracja masy odbywała się dawniej przez przerzucanie jej łopatami co pewien czas na powietrze. Zachodziła reakcja:

Techn. chem. nieorg.



Masę zregenerowaną zwracano z powrotem do absorpcji; jeśli zawartość siarki wzrosła ponad 45%, wówczas sprzedawano ją fabrykom  $\text{H}_2\text{SO}_4$  do spalania na  $\text{SO}_2$ . Regeneracja masy była bardzo kłopotliwa i wymagała dużo pracy, ulegało przy tym zatruciu powietrze, gdyż wydzielał się  $\text{H}_2\text{S}$ . Obecnie regenerację prowadzi się jednocześnie z pochłanianiem  $\text{H}_2\text{S}$ , dodając do gazu pewien procent powietrza. Zachodzi wtedy reakcja:



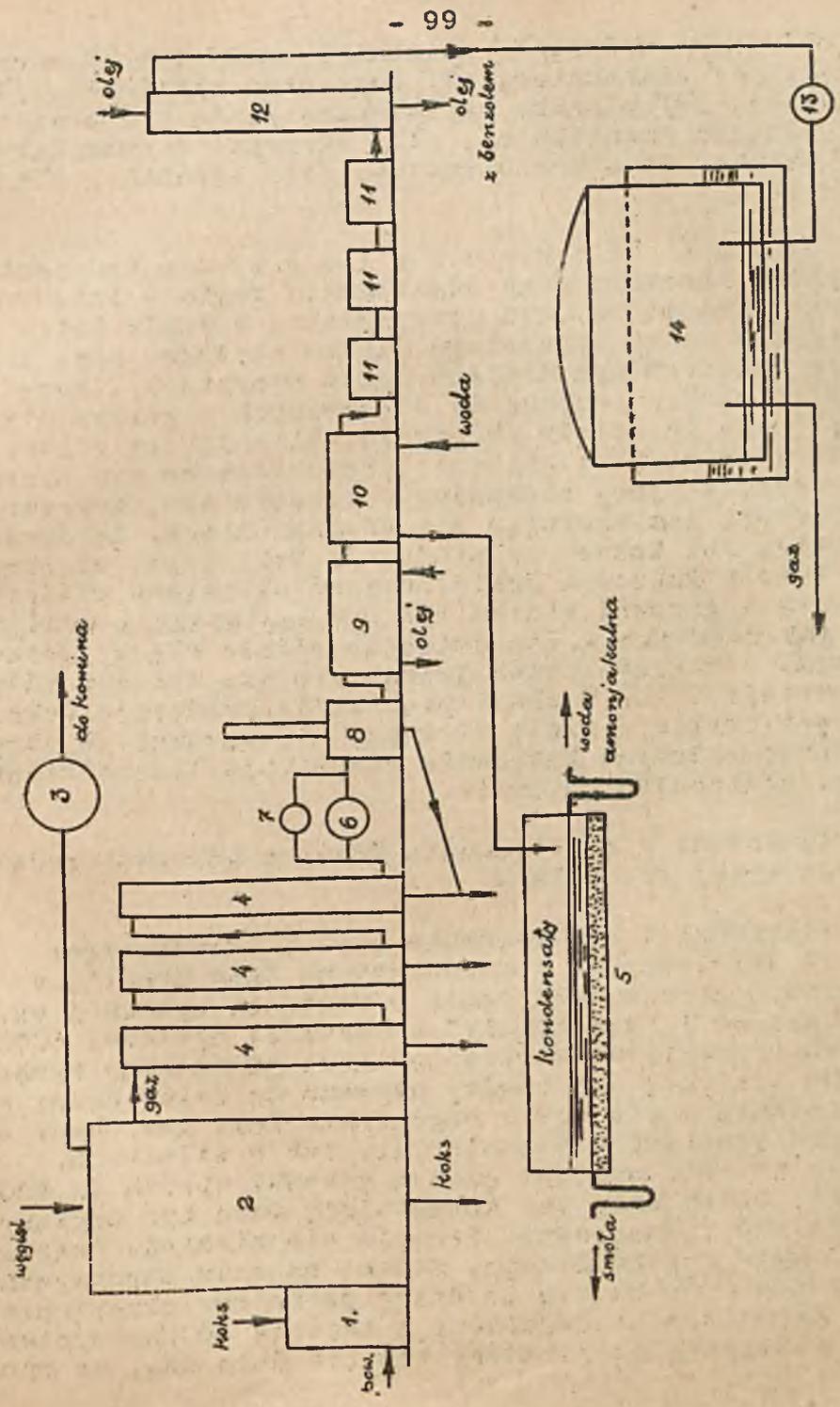
Ruda żakowa działa tutaj jako kontakt.

Wadą skrzynek czyszczących jest znaczne zużycie miejsca, które w miastach jest drogie. Obecnie buduje się skrzynki węższe, a wyższe, próbuje się też bezpośrednio łączyć  $\text{H}_2\text{S}$  z  $\text{NH}_3$  w celu otrzymania  $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$ . Sposoby te będą opisane niżej /p. wyrób siarczanu amonu, przemysł  $\text{NH}_3$  z paliwa/.

f/ O d d z i e l a j n i e b e n z o l u. W czasie wojny powstało znaczne zapotrzebowanie na związki aromatyczne, wyzyskano więc zawartość benzenu i jego homologów w gazie świetlnym, stosując wymywanie tych składników przez olej antracenyowy w skrubkach i następną rektyfikację. Gaz traci przez to bardzo nieznacznie na wartości, a otrzymany produkt jest cenny. Inny sposób polega na adsorbowaniu benzolu z gazu przy pomocy węgla aktywowanego. W ten sposób można odzyskać do 1 kg. benzolu ze 100 kg. węgla. Aparatura została zapożyczona z koksowni, gdzie odbenzolowanie gazu stosowane było dawniej.

M i e r z e n i e i z b i e r a n i e g a z u. Gaz mierzy się przy pomocy liczników "mokrych", lub "suchych", po czym zbiera się w obszernych zbiornikach zamkniętych hydraulicznie u dołu. Często zbiorniki te mogą rozsuwać się na znaczną wysokość w podobny sposób, jak oprawa lunety, dlatego noszą nazwę lunetowych.

Z e s t a w i e n i e a p a r a t u r y /rys.22/:  
/1/ generator, /2/ piec retortowy syst. Glover-West,  
/3/ kocioł parowy do wyzyskania ciepła gazów kominowych.



Rys. 22.

/4/ chłodniki wodne, /5/ zbiorniki smoły i wody amoniakalnej, /6/ ekshaustor, /7/ regulator ciśnienia, /8/ Odsmalacz, /9/ płuczka naftalenowa /może być pominięta/, /10/ płuczka amoniakalna, /11/ skrzynki z rudą żakową, /12/ skrubler do odbenzolowania, /13/ licznik, /14/ zbiornik.

D/ G a z k o k s o w n i c z y. Gaz ten jest produktem ubocznym przy odgazowaniu węgla w koksowniach. Koksownictwo ma na celu otrzymywanie z węgla koksu hutniczego, a zatem sztucznego paliwa stałego, mimo to opisane będzie w tym miejscu, gdyż aparatura i sposób pracy są bardzo podobne do stosowanych w gazownictwie. Obecnie oba te działy przemysłu zbliżają się coraz bardziej do siebie: gazownie przechodzą na typ aparatury destylacyjnej stosowany w koksowniach, koksownie oczyszczają gaz, wzorując się na gazowniach. Zarówno gazownie, jak koksownie produkują koks i gaz na sprzedaż: koks z koksowni powinien mieć określone właściwości, gaz z gazowni winien być jak najlepszy i wydajność jego jak największa. Zasadniczych różnic między gazownictwem, a koksownictwem jednak nie ma; wyraźna różnica istnieje tylko w skali produkcji: produkcja koksowni jest zwykle o wiele większa, niż gazowni. W okręgach przemysłowych koksownie zaopatrują liczne miasta w gaz, zastępując gazownie.

Własności i zastosowania koksu z koksowni omówione były wyżej /p. koks/.

Własności i zastosowania gazu koksowniczego: dawniej dzielono gaz koksowniczy na "gaz ubogi", z pierwszego okresu destylacji o wartości opałowej ok. 2000 Kcal/m<sup>3</sup> i "gaz bogaty" o wartości opałowej 6000 Kcal/m<sup>3</sup>. Przeciętna wartość opałowa mieszaniny wynosiła 4000 Kcal/m<sup>3</sup>; gaz bogaty używano do celów domowych, lub spalania w piecach z regeneratorami, gaz ubogi spalano pod komorami koksowniczymi, lub w silnikach. Obecnie wartość opałowa gazu z gazowni spadła do 4000 Kcal/m<sup>3</sup>, zatem cały gaz koksowniczy może być używany, jako paliwo równorzędne. Stosuje się niekiedy "wzbogacenie" gazu koksowniczego, mające na celu otrzymywanie żel wodoru. Odbywa się to przez częściowe skroplenie: wódór pozostaje nieskroplony z częścią CO /p. synteza NH<sub>3</sub>/ . Skroplona pozostałość zawiera dużo CH<sub>4</sub>, ma wyso-

ką wartość opałową i stosuje się do przesyłania na dalekie odległości w przewodach pod ciśnieniem. Spalanie gazu koksowniczego w celu ogrzewania komór destylacyjnych, albo pod kotłami, jest nieracjonalne; gaz ten jest zbyt "bogaty". Lepiej stosować do opalania pieców koksowniczych gaz generatorowy, a gaz koksowniczy zużywać do otrzymywania wysokich temperatur np. w piecach Siemens-Martina.

A p a r a t u r a k o k s o w n i c z a. Początkowo otrzymywano koks w piecach podobnych do mielerzy, przy czym część koksu i wszystkie części lotne spalały się, dostarczając ciepła do odgazowania węgla. Podobnie rzecz się miała w piecach ulowych i szybowych, stojących i leżących, ogrzewanych gazami z destylacji. Piece te zostały zastąpione przez piece destylacyjne komorowe, które pozwoliły wyzyskać produkty uboczne i znacznie podniosły ekonomię odgazowania. Istniały przesady, głoszące, że koks z pieców dawnych był lepszy, lecz zostały pokonane. W nowoczesnej koksowni wyzyskuje się smołę, amoniak i benzol, oraz gaz koksowniczy. Zysk powstały w ten sposób uwidacznia zestawienie:

Stary piec /spalenie części koksu i części lotnych, gaszenie koksu wewnątrz pieca/

Nowy piec/część gazu z destylacji używa się do ogrzewania komór, gaszenie koksu poza piecem/

Wydajność koksu:	56%	70%
" smoły:	0	4-4,5
" benzolu:	0	1
" $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$ :	0	1-1,2

Nadmiar gazu można sprzedać.

Przygotowanie węgla. Węgiel rozdrabnia się w dezintegratorach, lub młynach walcowych, grubszy idzie na sprzedaż, drobny wypławia się wodą w celu oddzielenia ciężkich zanieczyszczeń. Mokry węgiel odsącza się na filtry obrotowym lub innym i prasuje pod znacznym ci-

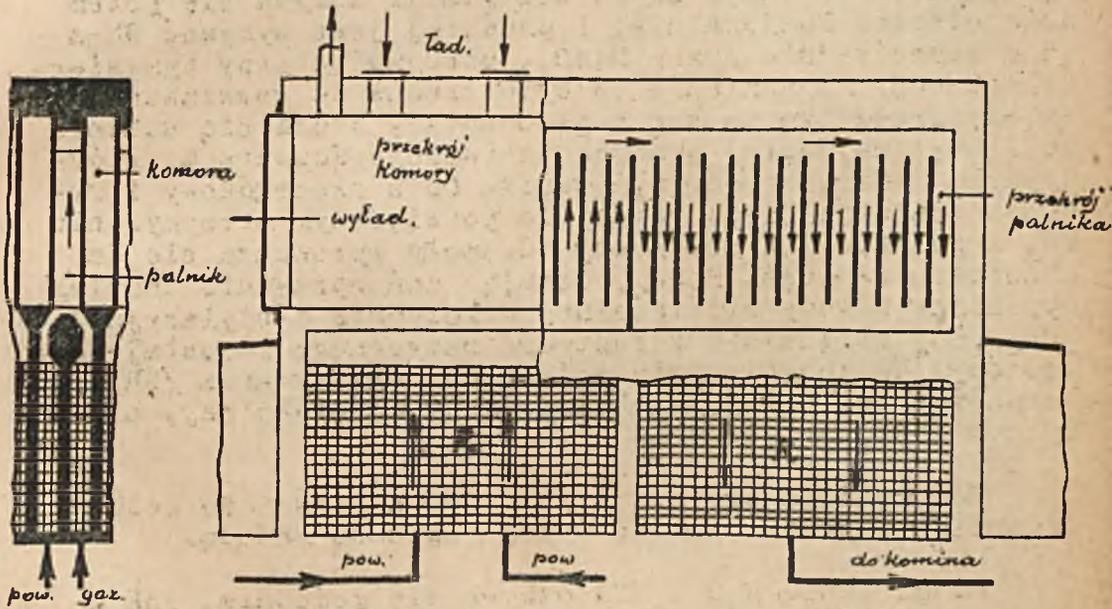
śnieniem na placek, zawierający ok. 10% wody. Takie postępowanie powiększa wytrzymałość koksu, dobrze robi też mieszanie kilku różnych gatunków węgla. Placek węglowy wsuwa się mechanicznie do komory pieca. Koksowanie suchego grubego węgla jest zarzucone. Racjonalne koksowanie jest obecnie opracowywane naukowo.

**P i e c O t t o** przechodził różne fazy rozwoju. Składał się zazwyczaj z siedmiu ustawionych równolegle komór o wysokości 2 m., szerokości 0,5 m., długości 10 m. Wyższe komory dają lepszy koks, ale trudniej je ładować. Przestrzeń między komorami podzielona była przegrodami pionowymi na szereg kanałów, co przyczyniało się do równomierniejszego ogrzewania. U dołu znajdował się szereg palników typu palnika Bunsen a, do których dopływał gaz i powietrze z regeneratorów umieszczonych po obu stronach pieca. Jedną stronę nazywano "maszynową", a drugą "koksową". Węgiel ładowano do komór, a wyładowywano ze strony "koksowej" na równię pochyłą, na której zalewano go natychmiast wodą. Do ogrzewania pieca stosowany był gaz koksowniczy, pochodzący z własnych komór, uprzednio oczyszczony od smoły i  $NH_3$ . Ładowność komory wynosiła ok. 7 tonn, czas destylacji ok. 30 godz. Istniały również piece Otto bez regeneracji: gazy odlotowe używano do podgrzewania kotłów parowych.

**P i e c K o p p e r s ' a.** /rys. 23/.

Piec ten jest obecnie najbardziej rozpowszechniony. Od pieca Otto różni się systemem regeneracji. Pod każdą komorą znajdują się dwie pary regeneratorów: jedna do gazu, druga do powietrza. Jedna połowa pieca ogrzewana jest gazami dążącymi do góry, druga dążącymi w dół. Gazy te nagrzewają regeneratory. Schemat działania i przekrój poprzeczny pieca znajduje się na rys. 23. Co pewien czas kierunek gazów zmienia się na przeciwny. Do opalania stosuje się nie gaz koksowniczy, a gaz mieszany z oddzielnego regeneratora. Osiąga się przez to większą ekonomię, gdyż gaz koksowniczy, jako bogaty, można użyć w całości na sprzedaż, oraz nie powoduje się rozkładu ciężkich węglowodorów z wydzieleniem sadzy, co zachodzi w regeneratorach powyżej  $1000^{\circ}$ , jeśli stosować gaz koksowniczy. Wymiary komór są tutaj bardzo znaczne; wysokość do 6 m., szerokość 0,4m.,

długość do 12 m. Ładowanie odbywa się z góry przy pomocy maszyn, a jeśli ładuje się mokry placek węglowy, to z przodu, od strony "maszynowej". Wyładuje się koks, wypychając go przy pomocy maszyny na stronę "koksową"; w tym celu należy otworzyć boczne ściany komór. Rozżarzony blok zalewa się wodą, powstaje wielka ilość pary, z którą uchodzi nieco  $H_2S$ . Czas odgazowania wynosi 16 do 24 godz., zużycie ciepła na 100 kg. mokrego węgla 500-700 Kcal. Nowe piece koksownicze buduje się z cegieł krzemionkowych, które odporniejsze są na działanie soli zawartych w węglu, niż szamota.



Rys . 23.

O c z y s z c z a n i e g a z u k o k s o w -  
n i c z e g o. Początkowo ograniczano się do wydzielania  
z gazu smoły i  $NH_3$ ; podczas wojny i później sposób oczy-  
szczania zbliżył się do sposobu stosowanego w gazowni.

Oddzielanie smoły odbywa się w chłodnikach powietrz-

nych i wodnych. Wydajność smoły jest na ogół mniejsza, niż w gazowniach i zależy głównie od gatunku węgla, po części zaś od warunków odgazowania. Smoła spływa do zbiornika, gaz przez wentylator łączy do ódsmalacza Pelouze'a.

Oddzielanie  $\text{NH}_3$  jest bardzo ważną częścią produkcji, bowiem wydajność jego jest tutaj znaczna: 1,5 kg.  $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$ , ze 100 kg. węgla, przy czym skrapla się dużo wody w chłodnikach. Przyczyną tego jest odgazowywanie mokrego węgla. Około 25% całego  $\text{NH}_3$  kondensuje się z wodą, reszta przechodzi dalej. Niektóre koksownie wymywają  $\text{NH}_3$  z gazu, stosując skrubery z wodą, lub płuczki leżące; ma to tę wadę, że do destylacji zużywa się potem dużo ciepła. Racjonalniej i prościej jest wymywać  $\text{NH}_3$  z gazu bezpośrednio przez  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , otrzymując przy tym siarczan amonu. Zagadnienie to było trudne do rozwiązania. Należy przed tym usunąć z gazu smołę, która się utlenia od  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; najlepiej pracuje instalacja Koppers a, która wyparła stare metody wymywania. Opis szczegółowy i rysunek znajduje się w rozdziale poświęconym otrzymywaniu  $\text{NH}_3$  z paliwa. Gaz uwolniony od smoły wprowadza się do absorbera ze stęż.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dodając doń uprzednio amoniak wypędzony z wody amoniakalnej w kolumnie destylacyjnej.  $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$  strąca się z roztworu nasyconego i zostaje odsączony. Usiłowania zmierzające do otrzymywania  $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$  bezpośrednio, nie przerabiając wody amoniakalnej, nie dały wyników praktycznych.

Gaz koksowniczy nie traci swej wartości do celów oświetlania przez przerób wyżej opisaną metodą.

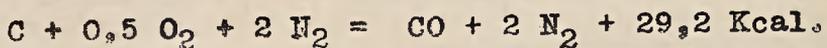
Oddzielanie  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{HCN}$  odbywa się podobnie, jak w gazowniach. Jest ono zbyteczne, jeśli gaz ma nie być używany do celów domowych.

Oddzielanie benzolu jest również bardzo ważnym procesem, dostarczającym cennego produktu ubocznego. Tylko ok. 5-10% benzolu kondensuje się ze smołą, resztę pochłania się w płuczkach benzolowych przy pomocy oleju smołowego o cięż. wł. 1,05 wraz z naftalenem, po czym otrzymuje się benzol przez frakcjonowaną destylację. Ze 100 kg. węgla powstaje ok. 1 kg. benzolu, przy czym wyzyskuje się do 0,8 kg.

E/G a z o l e j o w y pochodzi z destylacji rozkładowej wysoko wrzących frakcji ropy naftowej, lub smoły węgla brunatnego. Przygotowuje się go, wkrapla-  
jąc oleje do rozżarzonej retorty żelaznej i prowadząc gazy przez drugą rozżarzoną retortę. Gaz ten daje się łatwo przygotować w małych instalacjach i służy do o-  
świetlania wagonów kolejowych. Wartość opałowa jego wy-  
nosi około  $10000 \text{ Kcal/m}^3$ . Skroplony daje się ładować do butli stalowych po oddzieleniu wodoru i metanu i ma wtedy wartość opałową ok.  $15000 \text{ Kcal/m}^3$ .

### Paliwo gazowe ze zgazowania paliwa stałego.

A. G a z p o w i e t r z n y jest paliwem powstającym przez niezupełne spalenie się węgla wedle reakcji:



Idealny gaz powietrzny otrzymany z czystego węgla i niezawierający  $\text{CO}_2$  miał by skład następujący:

$66 \frac{2}{3} \% \text{N}_2$ ,  $33 \frac{1}{3} \% \text{CO}$  / z pewnym błędem, wynikają-

cym stąd, że stosunek  $\text{N}_2 : \text{O}_2$  w powietrzu nie jest dokładnie równy stosunkowi 4 : 1/ ściśle:  $65,6\% \text{N}_2$ ,  $34,4 \% \text{CO}$ . Godzi się zauważyć, że skład gazu powietrznego wyraża się taką samą liczbą w procentach objętościowych, jak i w wagowych, bowiem ciężary cząsteczkowe  $\text{N}_2$  i  $\text{CO}$  są jednakowe. W rzeczywistości gaz powietrzny zawiera zawsze pewien procent  $\text{CO}_2$  / do  $5\%$ , co się łatwo da wytłumaczyć. W dolnej części generatora węgiel spala się na  $\text{CO}_2$ . Powyżej pasa całkowitego spalania zaczyna zachodzić reakcja:



Jest ona endotermiczna, a więc jej równowaga przesuwają się na korzyść  $\text{CO}$  w wysokich temperaturach: około  $1200^\circ$   $\text{CO}_2$  znika z gazu. Tak wysokiej temperatury nie osiąga się jednak w generatorze, skutkiem czego pewna część  $\text{CO}_2$  musi pozostać w gazie. Ilość ta nie musi odpowiadać ilości obliczonej teoretycznie z warunków równowagi, gdyż z powodu małej szybkości reakcji do stanu równowagi zwykle nie dochodzi.

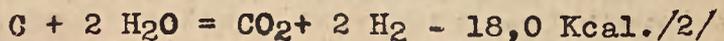
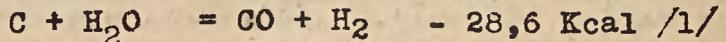


1/ Temperatura gazu uchodzącego z generatora wynosi 600-750°; zabiera on pewną część ciepła w postaci ciepła namacalnego gazów.

2/ Tworzenie się popiołu jest drugim źródłem strat, dawniej bardzo poważnym. Popiół ten, zwłaszcza przy intensywnej pracy w wyższych temperaturach topi się, zalewa cząstki paliwa i uniemożliwia ich spalanie, dając straty, poza tym zmniejsza powierzchnię czynną rusztów, zalewając je. Przeciwdziałać można temu przez obniżenie temperatury generatora; w praktyce stosuje się wpuszczanie powietrza zmieszanego z parą wodną. Przebiegają reakcje endotermiczne tworzenia się gazu wodnego i powstaje gaz mieszany, temperatura generatora obniża się.

3/ Promieniowanie i przewodnictwo jest trzecim źródłem strat; można zmniejszyć je stosując duże generatory. W dużych aparatach stosunek powierzchni /promieniującej ciepło/ do objętości jest mniejszy niż w małych i straty wskutek tego są mniejsze. Poza tym należy dbać o dobrą izolację cieplną. Czasem stosuje się zamiast izolacji płaszcz wodny połączony z kotłem parowym /p. synteza NH<sub>3</sub> w fabryce w Mościcach/, pozwala to wyzyskać ciepło wypromieniowane i przewodzone w sposób pożyteczny.

B/ G a z m i e s z a n y /w o d n o c z a d o - w y/ wytwarza się przez wpuszczanie do generatora powietrza zawierającego parę wodną. Przebiegają reakcje endotermiczne:



Jednocześnie przebiega reakcja zasadnicza, egzotermiczna:



Ta ostatnia reakcja dostarcza ciepła potrzebnego do przebiegu dwu reakcyj poprzednich. Widać stąd, że dodatek pary wodnej ma pewną granicę, po przekroczeniu której wytwarzanie gazu wodnego ustaje. Duża ilość pary wodnej obniża znacznie temperaturę procesu i zwiększa wydajność amoniaku, jednocześnie pewien procent H<sub>2</sub>O po-

zostaje w gazie nierozłożony:

Ilość wprowadzonej wody w kg. na 1 kg. węgla:	0,21	0,45	0,80	1,55
% pary rozłożonej:	100	80	60	40
Wydajność $NH_3$ :	0,265	0,304	0,350	0,490

Obniżenie temperatury zmienia skład gazu w ten sposób, że zwiększa się ilość  $CO_2$  kosztem  $CO$ , bowiem w niższych temperaturach równowaga między  $CO$  i  $CO_2$  przesunęła się na korzyść  $CO_2$  /mowa tu o reakcji  $C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$ / Powstaje przy tym strata na wartości opałowej kompensująca się z rozkładu wody częściowo wedle reakcji /2/, mniej endotermicznej od reakcji /1/. Korzyści, wynikające ze stosowania pary wodnej można ująć w punktach następujących:

1/ Obniżenie temperatury, zwiększenie trwałości aparatury, zmniejszenie strat przez promieniowanie i przewodnictwo, strat w cieple namacalnym gazu i w żużlu.

2/ Procent azotu w gazie zmniejsza się, bowiem część tlenu dostarcza woda, a nie powietrze.

3/ Zmniejsza się ilość powietrza pierwotnego w stosunku do powietrza wtórnego, co jest korzystne przy stosowaniu regeneracji: powietrze wtórne można podgrzewać bardzo znacznie, a powietrza pierwotnego nie można podgrzewać przy produkcji gazu powietrznego ze względu na wzrost temperatury na rusztach i niszczenie się ich. Przy wyrobie gazu mieszanego i wodnego umiarkowane podgrzewanie jest możliwe.

Wyższość wytwarzania gazu mieszanego nad wytwarzaniem gazu powietrznego wynika z zestawienia bilansów:

	Gas powietrzny /gen.starego typu/	Gas mieszany /gen.nowego typu/
Ciepło utajone gazów:	0,60	0,78
" namacalne "	0,10	0,12

	Gaz powietrzny /gen. starego typu/	Gaz mieszany /gen. nowego typu/
Straty przez niespa- lony węgiel:	0,15	0,02
Straty przez promienio- wanie i przewodnictwo:	0,15	0,06
Straty na wytworzenie pary wodnej:	-	0,02

Cztery ostatnie pozycje zalicza się do strat. W niektórych wypadkach ciepło namacalne gazu daje się wyzyskać, mianowicie wtedy, gdy generator znajduje się blisko pieca i gaz, idąc doń nie stygnie /np. w piecach Glover-West/.

Skład gazu mieszanego waha się w szerokich granicach zależnie od ilości dodanej pary wodnej i temperatury, jednak wartość opałowa zmienia się niewiele i wynosi około 1200 Kcal/m<sup>3</sup>.

Dla orientacji służy porównanie następujące:

	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Wart. op.
Skład gazu mieszanego z koksu % :	29,2	10,1	0,8	3,5	56,2	1220
Skład gazu mieszanego z węgla kam. % :	24,6	14,8	1,6	6,0	53,0	1280
Skład gazu mieszanego do pieców Siem.-Mar- tin a % :	31	12	3	3	51	1530
Skład gazu mieszanego do silników % :	12	24	3	16	45	1270

Gaz do pieców Siemens-Martin a powinien zawierać dużo CO, gaz do silników powinien być wolny od pyłu, sadzy, smoły i pary wodnej. Zawartość tej ostatniej nie może przekraczać 30 gr./m<sup>3</sup>.

Oczyszczanie gazu pozwala wyzyskać produkty u-

boczne: smołę i  $\text{NH}_3$ . Stosuje się skrubery z wodą i skrzynki z trocinami podobne do skrzynek w gazowniach. Służą one do usuwania zawiesin mgły z gazu.

Paliwo stosowane do generatorów powinno zawierać mało części lotnych i smoły, która zatyka przewody, a nade wszystko mało popiołu; najlepiej nadaje się koks i antracyt.

A p a r a t u r a   d o   z g a z o w a n i a  
p a l i w a   s t a   ł e   g o. Proces zgazowania prowadzi się w generatorze. Jest to cylinder żelazny wyłożony wewnątrz cegłą ogniotrwałą. U góry posiada zamknięcie podwójne uszczelnione piaskiem lub proszkiem węglowym, przez które wysypuje się paliwo. Warstwa paliwa o grubości 1-2 m. spoczywa na ruszcie płaskim, schodkowym, lub stożkowym obrotowym. Ten ostatni jest najlepszy, ułatwia bowiem obsuwanie się spieczonego paliwa. Często generatory na gaz mieszany, zwłaszcza z rusztem obrotowym, posiadają u dołu miskę z wodą, na którą zsypuje się żużel, wytwarzając parę.

Historyczny rozwój generatorów ilustruje szkic podany na rys. 24. Pierwszy był generator Siemens'a /a/ o ruszcie schodkowym. Generator ten pracował z ciągiem naturalnym, intensywność procesu była mała, straty duże. Żużla nie można było usuwać w czasie ruchu.

Dalszym etapem rozwoju był generator o ruszcie poziomym nieruchomym. Formy rusztu były różne /b, c, d/. W typie /d/ żużel gasił się w misce z wodą, skąd był usuwany. Znacznym postępem było wprowadzenie sztucznego ciągu.

Nowoczesne generatory posiadają ruszty stożkowe ekscentryczne, obracające się, co ułatwia usuwanie żużla. Rysunek /e/ przedstawia generator Kerpely ego; podobny do niego jest generator Marischki zaopatrzony w płaszcz wodny połączony z kotłem parowym.

Istniały próby skonstruowania generatora na wzór wielkiego pieca: dzięki wdmuchiwanemu powietrzu przez dysze /f/ intensywność procesu może być bardzo znaczna, żużel można by usuwać w stanie stopionym.

S y s t e m   M o n d ' a   polega na zgazowaniu

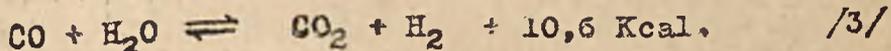
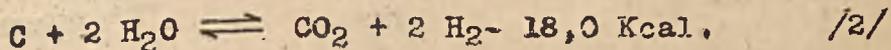
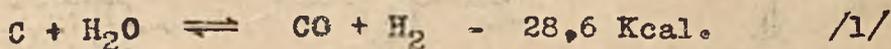
węgla wobec dużej ilości pary wodnej, a mianowicie około 2,5 kg. na 1 kg. zgazowanego węgla. Dzięki temu wydajność amoniaku znacznie wzrasta i wynosi ok. 1 kg.  $\text{NH}_3$  na 100 kg. węgla. Około 75% związków azotowych zawartych w węglu zostaje wyzyskane w postaci amoniaku, który pochłania się z gazu przez rozcieńczony kwas siarkowy. Roztwór odparowuje się i otrzymany siarczan amonu sprzedaje jako wartościowy produkt uboczny.

Aparatura Mond'a /schemat na rysunku 25/ składa się:

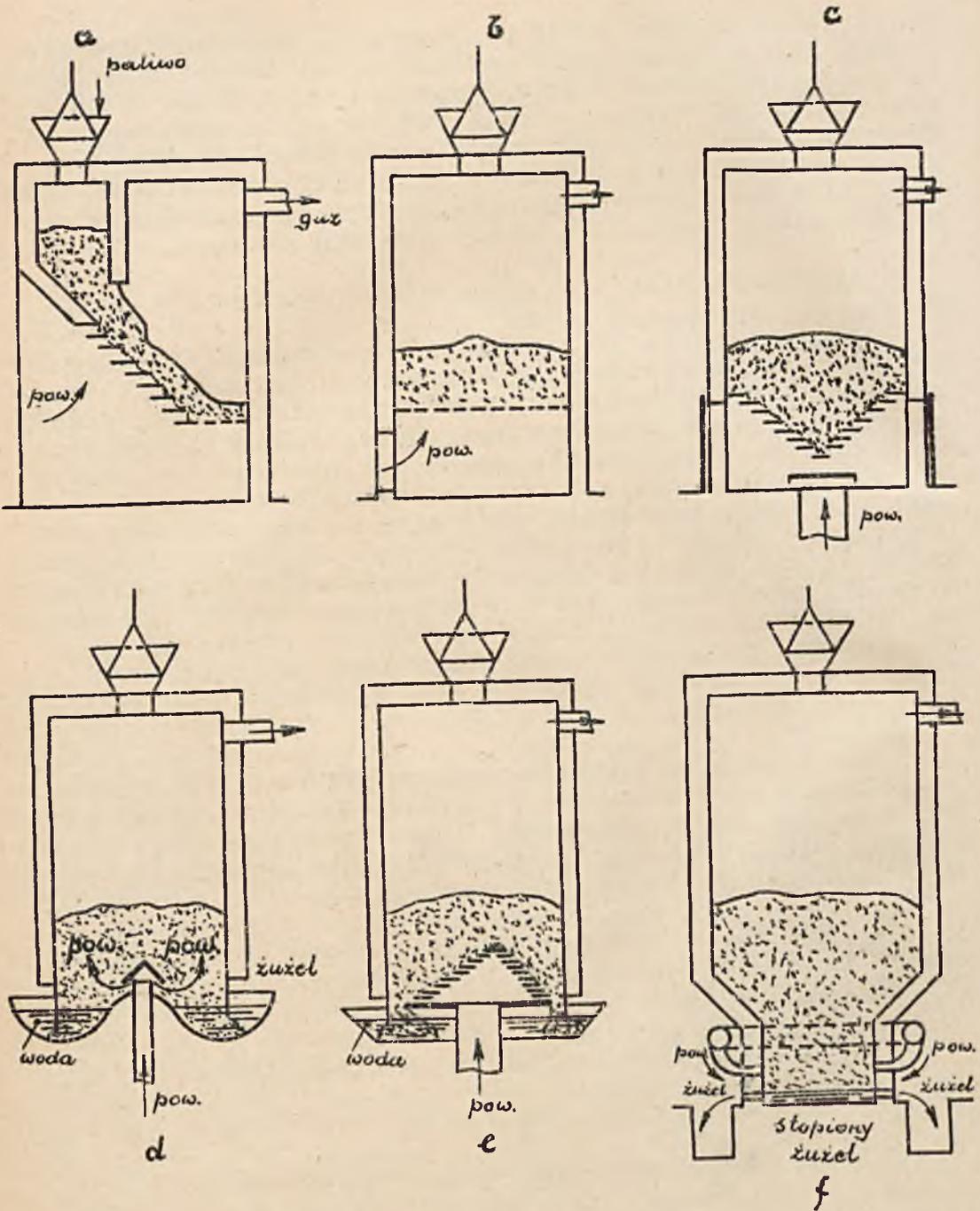
Z generatora /1/ o ruszcie obrotowym, zasilanego węglem kamiennym, rzadziej brunatnym, lub torfem. Gaz otrzymany przechodzi przez wymiennik ciepła /zagrzewacz/ w którym ogrzewa wilgotne powietrze, dążące do generatora /2/ po czym dostaje się do skrubera /3/, w którym  $\text{NH}_3$  zostaje pochłonięty przez spływający rozcieńczony kwas siarkowy. Następnie gaz wolny od  $\text{NH}_3$  odchodzi do użycia /4/. Powietrze dostaje się do skrubera /5/, przez który spływa w przeciwnym kierunku gorąca woda / $t = 850^\circ$ /, nasyca się parą wodną, która w tej temperaturze ma znaczną prężność, ogrzewa się w wymienniku ciepła od gazu odlotowego, po czym wchodzi pod ruszt generatora. Podgrzewanie powietrza ma na celu rozłożenie jaknajwiększej ilości pary.

Gaz Mond'a ma wartość opałową 1200 - 1300 Kcal/m<sup>3</sup> i używa się do poruszania silników. Metoda wyzyskiwania  $\text{NH}_3$  z węgla przy zgazowaniu miała duże znaczenie przed rozwinięciem się metod syntezy  $\text{NH}_3$  z pierwiastków, obecnie znaczenie to bardzo się zmniejszyło.

C / G a z w o d n y jest paliwem gazowym wytwarzanym przez działanie pary wodnej na rozżarzony węgiel. Przebiegają reakcje:

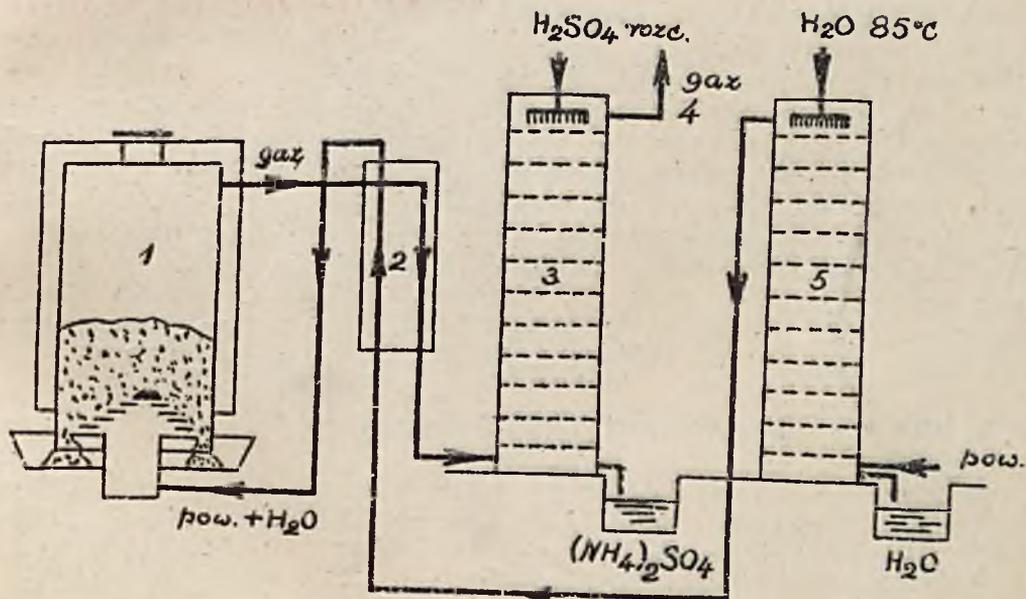


Reakcje tworzenia się gazu wodnego /1 i 2/ są endotermiczne i wymagają wysokiej temperatury. Temperaturę tę



Rys. 24.

osiąga się przez wdmuchiwanie powietrza przez warstwę paliwa aż do rozgrzania się jego, powstaje przy tym gaz powietrzny. Jest to t.zw. okres gorący pracy generatora. Następnie przez rozżarzone paliwo przepuszcza się parę wodną, która reaguje głównie wedle równania /1/, o ile temperatura jest dostatecznie wysoka / bieg zimny/. W miarę obniżania się temperatury, spowodowanego pochłanianiem ciepła w reakcji tworzenia się gazu wodnego, skład jego zmienia się: powstaje  $\text{CO}_2$  wskutek przewagi mniej endotermicznej reakcji /2/, wreszcie reakcja ustaje, woda przestaje się rozkładać. Wtedy należy przerwać dostęp pary i rozgrzać paliwo, prowadząc bieg gorący. Zmiana biegów odbywa się periodycznie, co kilka minut. Powstały gaz powietrzny zużywa się do spalania pod kotłami, przegrzewania pary dążącej do generatora, lub do karburyzowania gazu wodnego, o czym będzie mowa niżej.



Rys. 25.

Idealny gaz wodny wytworzony podług równania /1/ zawiera 50%  $\text{H}_2$  i 50%  $\text{CO}$ , jego wartość opałowa wynosi 2830 Kcal/m<sup>3</sup>. Gaz realny posiada skład zbliżony do na-  
Techn. chem. nieorg. 8.

stępującego:

Składniki gazu wodnego:	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	Wart.op.
Zawartość %	: 50	41	4	do 1	4	ok.2500

Skład zależy od długości okresu zimnego; przedłużenie tego okresu zwiększa % CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>.

Wydajność idealnego gazu wodnego można obliczyć podobnie, jak wydajność gazu powietrznego; wynosi ona 2 mole /44,8 litra/ na 1 mol węgla; w praktyce jest jednak mniejsza, gdyż część węgla spala się w okresie gorącym, a powstały CO nie wchodzi w skład gazu wodnego. Praktyczna wydajność wynosi około 2,5 m<sup>3</sup>/1 kg. węgla.

Zastosowania gazu wodnego są następujące: z powodu wysokiej temperatury spalania stosuje się go do topienia i spawania metali, poza tym w wielu miejscowościach zamiast gazu świetlnego do celów domowych. Z powodu małej wartości opałowej wzbogaca się go do tych celów przez karburyzację i otrzymuje gaz o wartości opałowej wyższej, do 5000 Kcal/m<sup>3</sup>. Wadą gazu wodnego jest wielka zawartość CO i skutkiem tego silne własności trujące. Czynnikiem ten utrudniał rozpowszechnienie się gazu wodnego do celów gospodarstwa domowego. Obecnie gaz wodny dodaje się do gazu świetlnego w ilości 10-25%, o czym była mowa wyżej. Wytwarza się go do tych celów zazwyczaj przez wpuszczanie pary wodnej do retort podczas destylacji węgla.

#### Metody otrzymywania gazu wodnego:

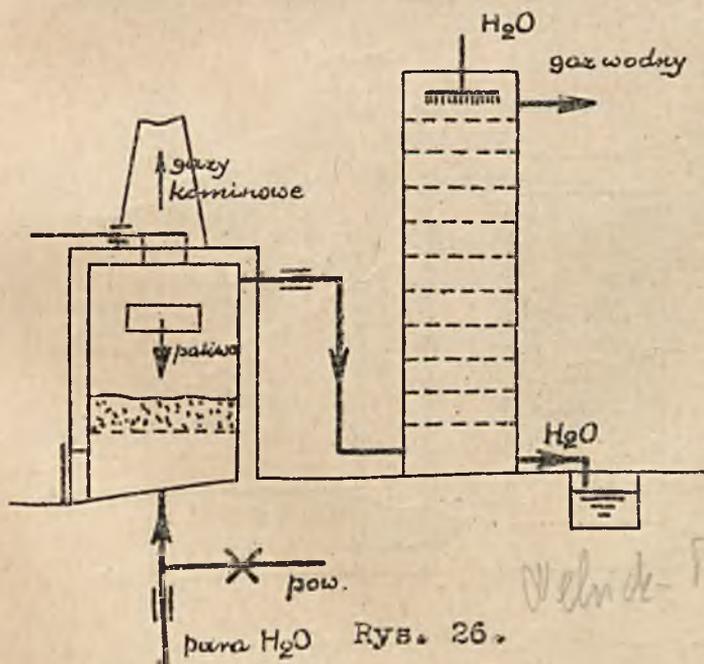
Lowe stosował spalanie gazu powietrznego w komorze wyłożonej cegłami. Odbywało się to podczas okresu gorącego. Podczas okresu zimnego kierowano gaz wodny przez tę komorę wtryskując jednocześnie ropę naftową, która pyrogenizowała się i tworzyła z gazem wodnym mieszaninę o dużej wartości opałowej. W ten sposób powstawał 1 m<sup>3</sup> gazu wodnego z 1 kg. koksu oraz ok. 4 m<sup>3</sup> gazu powietrznego, który ulegał spalaniu.

Strong wprowadził zamiast karburyzacji przegrzewanie pary wodnej kosztem ciepła spalania gazu powietrznego, dzięki czemu temperatura w generatorze dłużej utrzymywała się na wysokim poziomie, więcej powstawało gazu

wodnego w stosunku do powietrznego.

Dellvick i Fleischer powiększyli jeszcze bardziej wydajność gazu wodnego, a zredukowali ilość gazu powietrznego niemal do zera, kosztem otrzymania pewnej ilości CO<sub>2</sub>. Schemat instalacji przedstawiony jest na rys. 26.

Spalanie węgla w okresie gorącym zachodzi w tym systemie do CO<sub>2</sub>, a nie do CO. Warstwa paliwa w generatorze jest niewysoka i powietrze wdmuchuje się intensywniej /pod większym ciśnieniem/, niż w metodach poprzednich. Wskutek tego warstwa całkowitego spalania przesunięta jest znacznie ponad wysokość warstwy paliwa i otrzymuje się wyłącznie CO<sub>2</sub>. W miarę rozżarzenia się koks pas całkowitego spalania obniża się, wreszcie

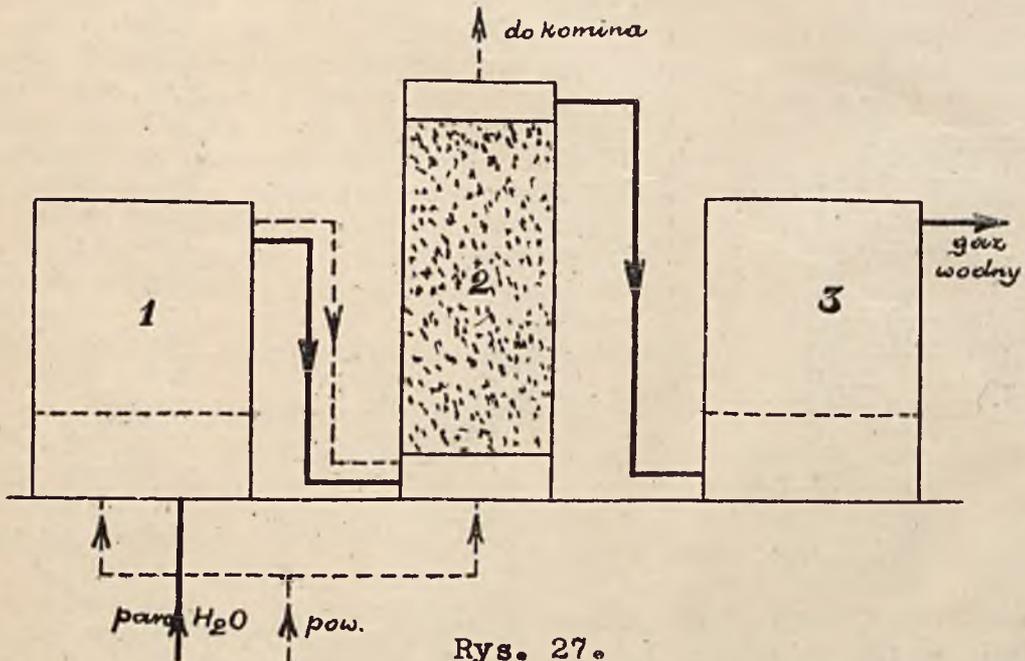


przekracza wysokość warstwy paliwa i w gazach zjawia się CO. Nie da się tego uniknąć, choć powstają straty, gdyż węgiel musi być rozgrzany dostatecznie, aby gaz wodny mógł się tworzyć z dobrą wydajnością. Okres gorący jest w tej metodzie

skrócony na korzyść okresu zimnego, gdyż przebiega podczas niego reakcja:  $C + O_2 = CO_2 + 97,2 \text{ Kcal}$ . silnie egzotermiczna, a nie jak w innych metodach:

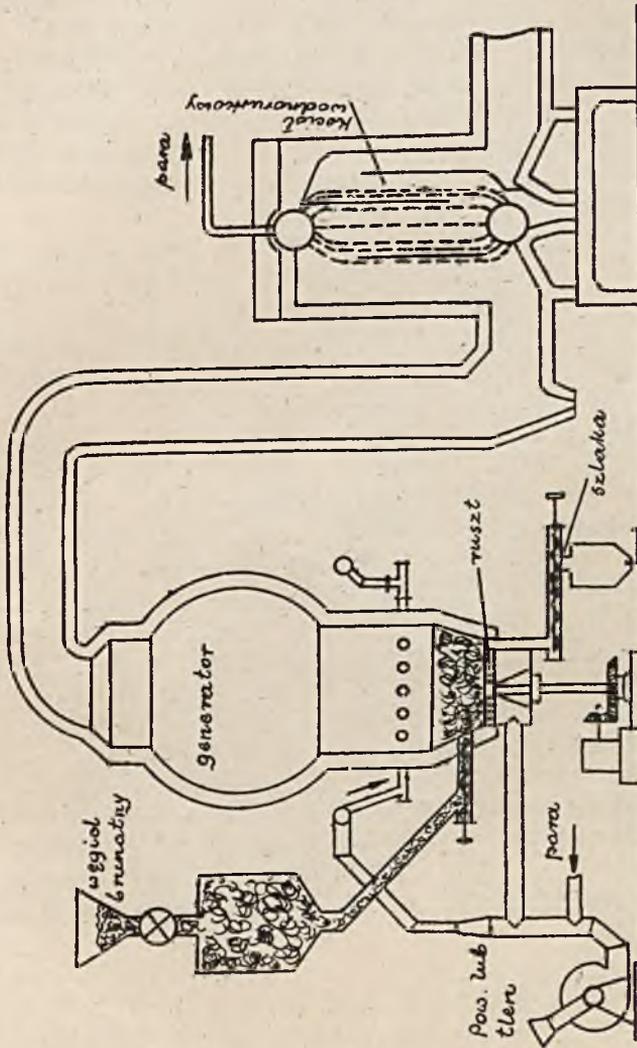
$C + 0,5 O_2 = CO + 29,2 \text{ Kcal}$ . Gazy z okresu gorącego są niepalne, wypuszczają się je do komina, lub w celu zmniejszenia strat ciepła podgrzewa się nimi kotły parowe.

Wadą metody Dellvick'a-Fleischer'a są straty ciepła w postaci CO i nierozłożenie do końca pary wodnej w okresie zimnym. Wady te usiłuje usunąć sposób następujący /rys.27/: dwa generatory /1,3/ posiadają wspólny "regenerator" /2/, tj. komorę z wypełnieniem cegłami. W okresie gorącym /bieg gazów oznaczony linią przerywaną/ powietrze wchodzi do generatora /1/ i tworzy CO<sub>2</sub> z domieszką CO. Gazy te przepuszczają się przez regenerator, dodając powietrza do spalania CO. Po nagrzaniu się regeneratora i koksu w generatorze /1/ wpuszcza się doń parę wodną /bieg gazów oznaczony linią ciągłą/. Tworzy się gaz wodny, a pod koniec powstaje CO<sub>2</sub> i część H<sub>2</sub>O nie rozkłada się. Gazy te prowadzi się przez nagrany regenerator, w którym zachodzi reakcja:  
$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$$
; większa część wody przechodzi w CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>. Następnie gazy przechodzą przez generator /3/, gdzie CO<sub>2</sub> redukuje się. W końcu gaz składa się niemal wyłącznie z CO i H<sub>2</sub>.



Rys. 27.

Z nowszych urządzeń do otrzymywania gazu wodnego należy wymienić generator Winklera /rys. 28/. Instalacja Winklera składa się z generatora w kształcie odwróconej



Rys. 28.

*Wielki*

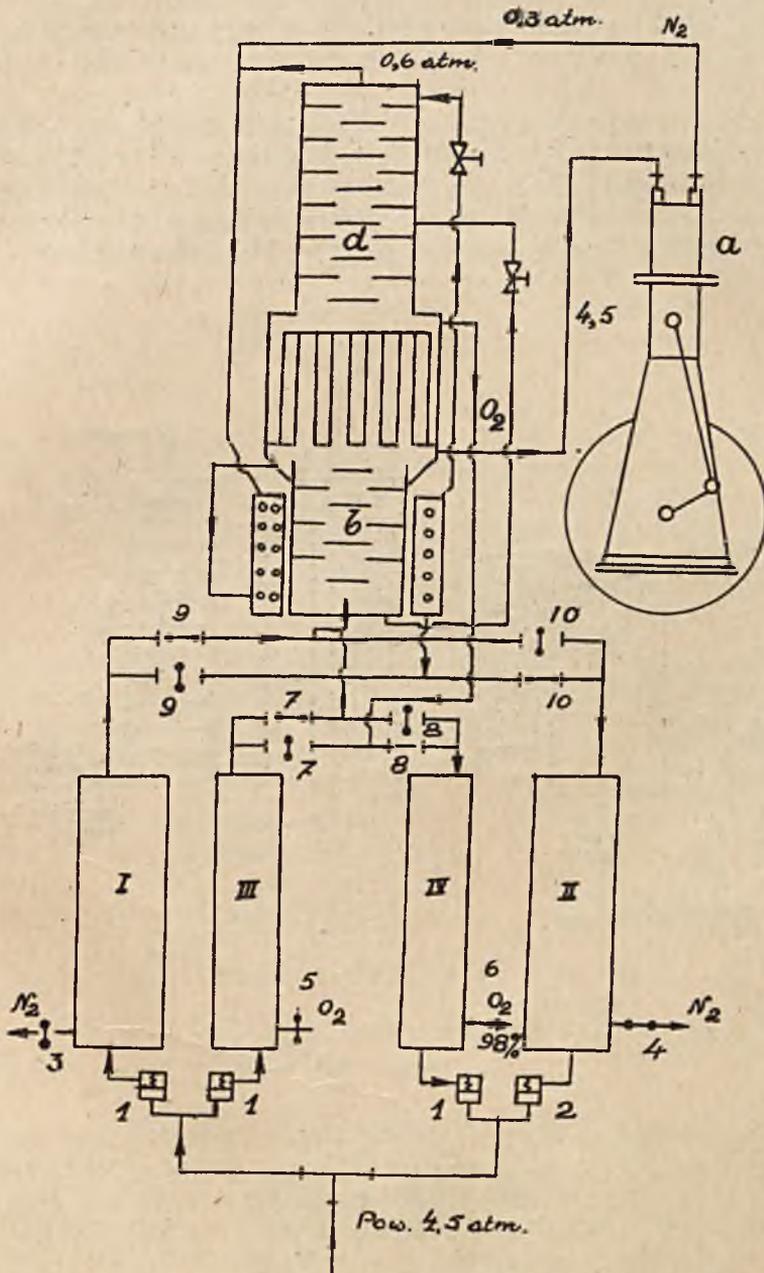
gruszki z b. dużym i szerokim przewodem do spalania części lotnych paliwa; gaz uchodzący podgrzewa wodę w kotle wodnorurkowym. Paliwo /węgiel brunatny/ jest w ciągłym ruchu i przypomina ciecz wrzącą. Dodatkowy tlen z parą wprowadzany dyszami ponad mostem, gwarantuje spalanie części lotnych paliwa. Szlaka stopiona jest usuwana systemem ciągłym. Dzięki stosowaniu tlenu, możemy otrzymywać w tym generatorze b. czysty gaz wodny, który może być użyty /dzięki nieob. azotu/ do produkcji syntetycznej benzyny, metanolu lub w przypadku stosowania powietrza - do syntezy amoniaku. Temperatura w tym generatorze waha się koło 1000°C.

Zastosowanie tego typu generatora /na tlen/ stało się możliwe dzięki opracowaniu taniej metody otrzymywania tlenu w aparacie Linde-Fräkła /rys. 29/. Obecnie można w tym aparacie otrzymywać tlen o czystości 98% kosztem 0,55 KWh/m<sup>3</sup>, przy niższej czystości tlenu np. 45% koszt spada do 0,26 KWh/m<sup>3</sup>.

Aparat składa się z kolumny rektyfikacyjnej, rozprężacza i regeneratorów "zimna". Powietrze zassane i sprężone do 4,5 atm. przez turbokompresor /tańszy od tłokowego/ przechodzi przez wentyle 1 i 2 do regeneratorów I i III. Są to cylindry o specjalnym wypełnieniu o b. dużej powierzchni. Przechodząc przez regeneratory powietrze uwalnia się od wilgoci i CO<sub>2</sub> /regeneratorami tymi w poprzednim obiegu wychodziły gazy z kolumny po rozprężeniu/. Przez klapy 9 i 7 wchodzi powietrze do kolumny. Tlen wychodzący z kolumny przez wentyle 8 i azot rozprężony w rozprężarce /a/ przez wentyle 10 oziębiają regeneratory IV i II i wychodzą wentylami 6 i 4. Po ca 1,5 min. cykl odwraca się i drogą gazów z kolumny przechodzi powietrze sprężone, a gazy z kolumny oziębiają regeneratory I i III. Skutkiem zastosowania rozprężacza część energii mech., włożonej w sprężanie można odzyskać.

D/ G a z w o d n y k a r b u r y z o w a n y.  
Rozróżnia się karburyzację na zimno, przy pomocy par benzolu, oraz na gorąco olejami z destylacji ropy naftowej.

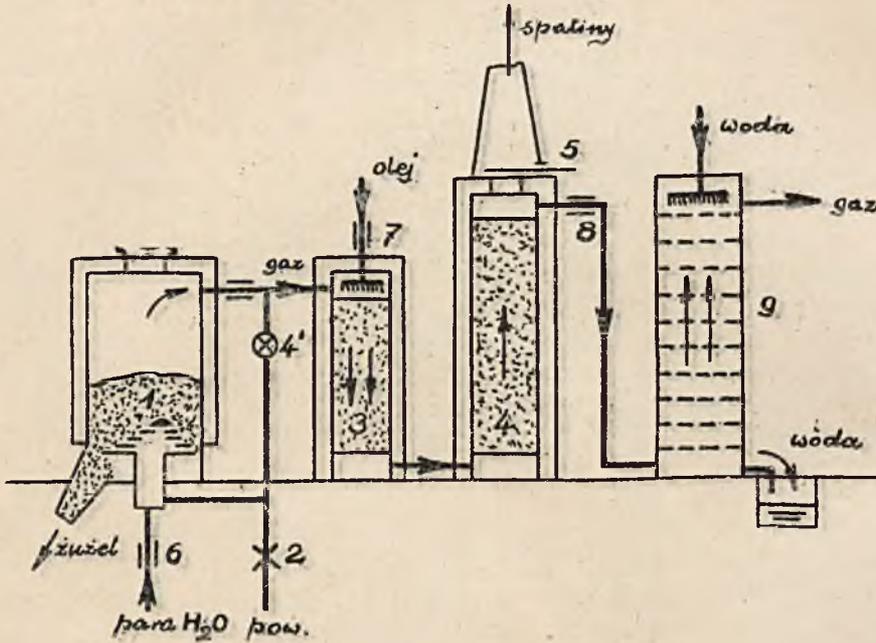
Karburyzowanie benzolem stosuje się rzadziej. Dodatek benzolu do gazu ma swą naturalną granicę określoną przez prężność pary w temperaturze nasycania. Trzeba się przy tym liczyć z możliwością obniżenia tem-



Rys. 29.

peratury gazu np. w przewodach, co mogłoby spowodować wykroplenie się części benzolu. W temp.  $-10^{\circ}$  gaz nasycony parą zawiera  $61,5 \text{ gr./m}^3$  benzolu, w  $+ 20^{\circ}$   $328 \text{ gr./m}^3$ .

Karburyzowanie na gorąco olejami ciężkimi odbywa się np. w instalacjach Humphrey-Glasgow działających podobnie do pierwotnych instalacji Lowe go/rys.30/. W pierwszej fazie działania przepuszcza się przez grubą warstwę węgla w generatorze/1/ powietrze przez wen-



Rys. 30.

tyl /2/. Tworzy się gaz powietrzny, który dąży do wieży z wypełnieniem /3/, mieszając się po drodze z powietrzem. Ilość tego powietrza wtórnego reguluje się wentylem działającym /4/. Gaz spala się, ogrzewając wypełnienie wież /3 i 4/ i dąży do komina przez otwartą klapę /5/. Dostęp pary wodnej /6/, olejów /7/ i wylot gazu wodnego /8/ są podczas tego zamknięte. Po rozgrzaniu się węgla i wież /3 i 4/ zamyka się dostęp powietrza i wylot do komina, otwiera dostęp pary wodnej i oleju, oraz wylot gazu

wodnego /8/. Sytuację tę przedstawia rysunek. Olej pyrogenuje się i nasycą powstający gaz wodny, który przemyna się w skruberze /9/ wodą i uchodzi do zużycia. Zużycie olejów wynosi ok. 400 gr./1 m<sup>3</sup> gazu, wartość opałowa ok. 4800 Kcal/m<sup>3</sup>.

Instalacje takie stosuje się w miejscowościach pozbawionych gazowni, do celów domowych i laboratoryjnych. Stosowanie w gazowniach o retortach pionowych nie opłaca się, gdyż taniej jest wpuszczać parę wodną do retort, niż mieszać gaz świetlny z gazem wodnym karburowanym, zwłaszcza wobec obniżenia normy wartości opałowej gazu.

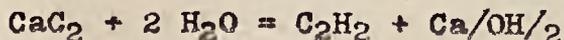
E/ G a z w i e l k o p i e c o w y powstaje również przy zgazowaniu paliwa stałego w wielkim piecu do żelaza; jest on produktem ubocznym, który dawniej spalał się bezużytecznie nad wylotem pieca. Po tym zastosowano gaz wielkopieczowy do podgrzewania powietrza zasilającego piec przy pomocy systemu regeneracyjnego Cowpera, oraz do poruszania silników gazowych napędzających dmuchawy wielkopieczowe. Reszta tego gazu zostaje spalana pod kotłami. Bliższe szczegóły i obliczenia znajdują się w dziale poświęconym hutnictwu żelaza /p. metalurgia żelaza/.

Wartość opałowa gazu wielkopieczowego wynosi 600-900 Kcal/m<sup>3</sup>, zawiera on dużo pyłu i musi być odpylany.

Paliwo gazowe syntetyczne.

Zaliczamy tutaj acetylen i wodór.

A c e t y l e n jest gazem otrzymywanym z węglika wapnia CaC<sub>2</sub> i wody:



Otrzymywanie CaC<sub>2</sub> opisane będzie niżej /p. synteza NH<sub>3</sub> poprzez cjanamid wapnia/. Ponieważ węglik techniczny zawiera dużo zanieczyszczeń, więc i acetylen także jest zanieczyszczony np. NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, PH<sub>3</sub>, które nadają mu bardzo przykrą woń, a fosforowodór P<sub>2</sub>H<sub>4</sub> może spowodować także samozapalność.

Acetylen otrzymuje się w naczyniach zamkniętych, zawierających  $\text{CaC}_2$ , który zalewa się powoli wodą. Aparaty te są niebezpieczne, gdyż wskutek ciepła reakcji łatwo dochodzi do wybuchu. Lepsze są systemy, w których  $\text{CaC}_2$  wrzucany zostaje do nadmiaru wody. Gaz oczyszcza się np. przy pomocy wapna bielącego,  $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  /od  $\text{NH}_3$ /.

Zastosowanie acetylenu jest ograniczone, gdyż jako związek silnie endotermiczny posiada on własności wybuchowe i daje mieszaniny z powietrzem, które wybuchają w bardzo szerokich granicach zawartości  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Pod normalnym ciśnieniem i w normalnej temperaturze bez dostępu tlenu acetylen jest bezpieczny, rozpuszczony w acetonie wytrzymuje ciśnienie 15 atm. Przechowuje się go często w roztworze acetonowym, którym napełnione jest wypełnienie z ziemi okrzemkowej lub azbestu, zawarte w butlach stalowych. Pod ciśnieniem 15 atm. 1 objętość acetonu rozpuszcza 100 obj.  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Głównym obecnym zastosowaniem acetylenu jest spawanie i cięcie metali w płomieniu acetylenotlenowym, który jest gorętszy od płomienia tlenowodorowego; użycie do oświetlania pomimo znacznej siły świetlnej płomienia i białej barwy światła zanika, gdyż jest ono droższe od auerowskiego i mniej bezpieczne. Wartość opałowa acetylenu wynosi 14300 Kcal/m<sup>3</sup>, siła świetlna jest 20 razy większa od siły świetlnej gazu węglowego.

W o d ó r jako paliwo stosuje się jedynie w dmuchawce tlenowodorowej, używanej do tych samych celów, co acetylenowodorowa. Głównie służy wodór jako surowiec chemiczny do uwodorniania paliwa, tłuszczów, do syntezy  $\text{NH}_3$  etc. Poza tym znajduje zastosowanie do napełniania balonów, gdyż jest najlżejszym gazem, wypiera go na tym polu hel, który jako niepalny jest bezpieczniejszy od wodoru.

Wodór otrzymuje się jako produkt uboczny przy elektrolizie roztworów chlorków sodu i potasu, wtedy jest bardzo tani. Nie opłaca się go przewozić na większe odległości w stalowych butlach. W technice otrzymuje się wodór na ogromną skalę; stosuje się też wydzielanie wodoru z gazu koksowniczego. Metody te opisane będą dokładnie w rozdziale poświęconym syntezie amoniaku.

## Otrzymywanie energii mechanicznej z energii paliwa.

Przemiana ta znajduje zastosowanie w technice jako główne źródło wszelkiego rodzaju energii. Prowadzi się ją dwiema drogami: 1/ poprzez otrzymywanie pary wodnej i poruszanie maszyny lub turbiny parowej, 2/ poprzez silniki spalinowe. Pierwsza droga jest pośrednia i daje większe straty niż druga, bezpośrednia, obie jednak mają swoje zalety i wady.

System parowy przy bardzo dużej skali /wielkie turbiny/ posiada wydajność tego samego rzędu, co system spalinowy, przy czym pozwala stosować mniejszą ilość silników. Silniki parowe turbinowe można budować do 70.000 KW mocy, silniki gazowe jak dotąd zaledwie do 5000 KW. Poza tym turbiny dają się łatwiej dostosować do zmiennego obciążenia, podczas gdy silnik spalinowy pracuje z dobrą wydajnością tylko przy optymalnym obciążeniu. Wreszcie turbiny wymagają mniej napraw, a para odlotowa może być użyta do celów ogrzewania, co zmniejsza straty. Silnik gazowy zużywa więcej smaru, a wymaga mniej chłodzenia od turbiny, pracuje z większą wydajnością, jeśli porównywać jednostki jednakowej mocy, ale za to powstają straty w generatorze, które ten zysk kompensują. Zaletą jest również możliwość wyzyskania azotu zawartego w węglu w postaci  $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$ ; ma to obecnie małe znaczenie z powodu bardzo tanio pracujących metod syntezy  $\text{NH}_3$ .

Prace angielskich technologów, szczególnie Bone'a łączą zalety obu systemów wprowadzając t.zw. spalanie bezpłomienne gazu. Polega to na przepuszczaniu gazu palnego zmieszanego z powietrzem przez rurki kotła parowego. W rurkach znajduje się ziarniste wypełnienie z masy porowatej, która działa kontaktowo w procesie spalania. Gaz nie daje wtedy płomienia, spalanie odbywa się wewnątrz rurek, wydzielają się przy tym znaczne ilości energii na bardzo małej przestrzeni i natychmiast zamieniają w energię pary wodnej. Gazy wychodzące z rurek posiadają temperaturę około  $200^\circ$ . Słabą stroną tego przemysłu jest szybkie niszczenie się masy kontaktowej /pewien gatunek gliny/.

Istnieje jeszcze jedna droga, dotąd niewyzyskana,

zamiany energii cieplnej na mechaniczną bez pośrednictwa pary wodnej. Można by tego dokonać, stosując turbinę gazową, w której energia gazów spalinowych zamieniała by się bezpośrednio w energię kinetyczną turbiny. Pomysł ten mógł by zupełnie zmienić dotychczasowy system wytwarzania energii mechanicznej, gdyby na przeszkodzie do jego urzeczywistnienia nie stały wielkie trudności związane z wytrzymałością materiałów.

### Wytwarzanie zimna.

W wielu wypadkach technika stosuje obniżenie temperatury np. do krystalizacji pewnych soli/otrzymywanie  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , patrz niżej/, parafiny, stearyny i tp. do dwuazowania, skraplania gazów i osuszania powietrza, w przemyśle spożywczym do konserwacji mięsa, jaj, piwa i tp. przy przewozach lub dłuższym przechowaniu, oraz w zakładach amunicyjnych dla zwolnienia procesu rozkładu prochu.

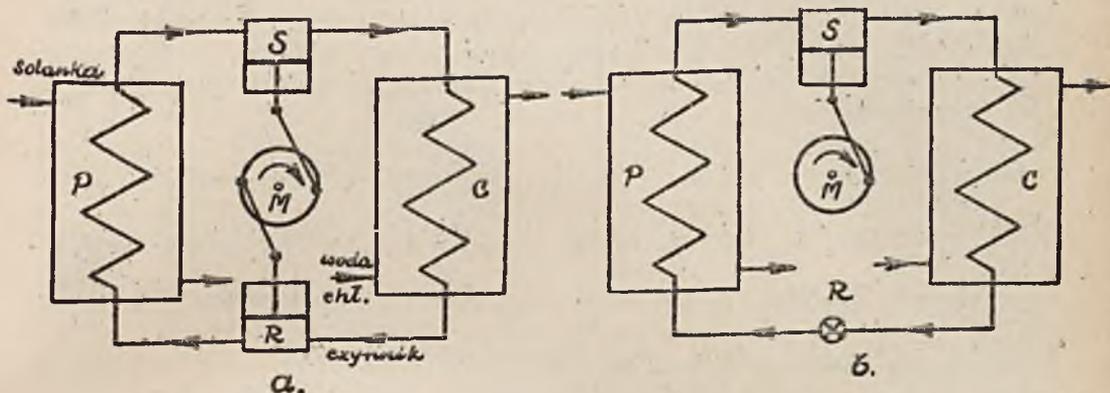
Początkowo stosowano "zimno naturalne" np. przeprowadzano podwójną wymianę między  $\text{MgSO}_4$  i  $\text{NaCl}$  w czasie zimnej nocy, stosowano lód naturalny do celów konserwacji produktów spożywczych, oraz używano mieszanin oziębiających soli z lodem. Obecnie obniża się temperaturę sztucznie, posługując się maszynami chłodniczymi.

### Z a s a d a   d z i a ł a n i a   m a s z y n c h ł o d n i c z y c h.

Działanie maszyny chłodniczej jest oparte na tej samej zasadzie, co działanie maszyny parowej, lecz przebieg procesów ma kierunek odwrotny: w maszynie parowej ciepło przenoszone jest od zbiornika o temperaturze wyższej /ogrzewacza, kotła/ do zbiornika o temperaturze niższej /chłodnicy/ za pośrednictwem czynnika, którym jest para wodna, przy czym część ciepła zostaje zamieniona na pracę mechaniczną. W maszynie chłodniczej ciepło przenoszone jest od zbiornika o niższej temperaturze do zbiornika o temperaturze wyższej, co zgodnie z zasadami termodynamiki wymaga włożenia pewnej ilości pracy mechanicznej. Pracy tej dostarcza silnik napędzający maszynę chłodniczą. Czynnikiem może być tutaj ciało, którego własności fizyczne najlepiej odpowiadają warunkom pracy maszyny chłodniczej: najczęściej stosu-

Je się  $\text{NH}_3$ , rzadziej  $\text{CO}_2$ , najrzadziej  $\text{SO}_2$ .

Schematy instalacji chłodniczej przedstawiają rysunki 31-a, b:



Rys. 31.

Rysunek 31-a przedstawia obieg czynnika  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  w kierunku zaznaczonym strzałkami. Po sprężeniu w cylindrze S czynnik skrapla się i ogrzewa np. do  $+25^\circ$ , po czym zostaje ochłodzony przeponowo zimną wodą w chłodnicy C np. do  $+12^\circ$ . Po rozprężeniu w cylindrze ekspansyjnym R temperatura czynnika spada np. do  $-20^\circ$ , dzięki częściowemu odparowaniu, ostаточно odparowuje on w parowniku P, oziębiając roztwór  $\text{NaCl}$ , lub  $\text{CaCl}_2$  przepływający około węzownicy. W ten sposób solanka oziębia się np. do  $-15^\circ$ , czynnik odparowuje i zostaje zassany przez pompę S, która go następnie spręża i zawraca do obiegu. Ciepło zabrane do solanki wraz z ciepłem dostarczonym przez pracę silnika M zostaje oddane wodzie chłodzącej w naczyniu C. Stosowanie cylindra ekspansyjnego pozwala wykorzystać część pracy, którą wykonywuje rozprężający się czynnik, często jednak dla uproszczenia zastępuje się go przez wentyl redukcyjny, w którym rozprężanie czynnika zachodzi nieodwracalnie. Schemat takiego urządzenia przedstawia rysunek 31-b.

Wy b ó r c z y n n i k a zależy od względów natury fizycznej, chemicznej i wreszcie od jego ceny.

Z czynników natury fizycznej grają dużą rolę stałe następujące: temperatura wrzenia i temperatura krytyczna, ciepło parowania, ciepło właściwe w stanie ciekłym, objętość właściwa w stanie gazowym, prężność pary w temperaturach, w których pracuje maszyna chłodnicza. Znaczenie tych czynników uwidacznia dobrze następujące teoretyczne obliczenie dla maszyny chłodniczej o wydajności 100.000 Kcal/godz. podane przez Teichmann a:

Czynnik:	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
Ciśnienie w parowniku atm./t= -10°/	2,92	27,1	1,04
Ciśnienie w chłodnicy atm./t= +25°/	10,31	65,1	3,96
Ciepło parowania Kcal/kg. /t= -10°/322,3		61,47	93,44
Pojemność cieplna od -10° do +12° Kcal/kg.	19,9	12,13	7,12
Wydajność zimna w Kcal/kg.	302,4	49,34	26,32
Ptrzebna ilość czynnika w obiegu kg.	331	2027	1158
Objętość czynnika sprężonego w m <sup>3</sup> /godz. /t= -10°/	143	29	381
Teoretyczne zużycie mocy KM	23	28	23
Teoretyczny efekt cieplny Kcal/KM. godz.	4350	3570	4350

Rzeczywiste zużycie mocy jest o 15% większe, ze względu na nieuniknione straty na tarcie.

Jak z powyższego zestawienia wynika, maszyna chłodnicza pracująca z CO<sub>2</sub> poddana jest najwyższemu ciśnieniu /od 27,1 do 65,1 atm./, a z SO<sub>2</sub> najniższemu / od 1,04 do 3,96 atm./. Wysokie ciśnienie powoduje straty CO<sub>2</sub> uchodzącego przez nie szczelności. Straty te są jednak mało ważne, gdyż CO<sub>2</sub> jest tani. Skutkiem bardzo różnych wartości ciepła parowania i ciepła właściwego czynników wydajność zimna jest różna, a zatem dla uży-

skania tej samej sprawności ilość ich musi być różna: najwięcej być musi w obiegu  $\text{CO}_2$ , najmniej  $\text{NH}_3$ . Wreszcie objętość czynnika po sprężeniu jest największa dla  $\text{SO}_2$ , najmniejsza dla  $\text{CO}_2$ , dlatego sprężarka musi mieć odpowiednio różne wymiary cylindra. Zużycie energii w maszynach wszystkich trzech typów jest niemal jednakowe, nieco większe przy stosowaniu  $\text{CO}_2$ , niż przy  $\text{NH}_3$  i  $\text{SO}_2$ . Zaletą  $\text{SO}_2$  jest możliwość uniknięcia stosowania smaru, gdyż ciekły dwutlenek siarki zastępuje go w zupełności. Do maszyn chłodniczych pracujących w bardzo niskich temperaturach /np. niżej  $-40^\circ$ / najlepiej nadaje się  $\text{CO}_2$ , gdyż posiada on najniższą temperaturę wrzenia  $-78^\circ$ .

Względy natury chemicznej i higienicznej odgrywają przy wyborze czynnika jeszcze większą rolę od względów natury fizycznej. Czynniki nie powinny nagryzać materiału aparatury, zwłaszcza grzybków wentyli w sprężarce, nie powinny mieć szkodliwego wpływu na substancje oziębiane, nawet w znacznym rozcieńczeniu, wreszcie niepożądaną cechą jest silna woń, jaką posiadają  $\text{NH}_3$  i  $\text{SO}_2$ . Dwutlenek siarki nie działa na metale, o ile jest suchy, amoniak wobec tlenu nagryza miedź, dlatego instalacja musi być dlań wykonana całkowicie z żelaza. W tym wypadku należy dać większą powierzchnię chłodzenia, gdyż współczynnik przewodnictwa ciepła jest mniejszy dla żelaza, niż dla miedzi, z której zwykle robi się węzownice. Najbardziej higieniczny jest  $\text{CO}_2$ , nie posiada on wcale woni i wymaga najmniejszych cylindrów, dlatego stosuje się w ciasnych pomieszczeniach, np. na okrętach. Naogół stosuje się  $\text{NH}_3$ , który wyparł już niemal całkowicie z użycia  $\text{SO}_2$ .

**W y k o r z y s t a n i e z i m n a.** Oziębiona solanka przepływa rurami do pomieszczeń, które mają być oziębiane. Rury umieszcza się pod pułapem, aby oziębione powietrze spływało w kierunku ruchu naturalnego w dół i równomiernie oziębiało całe pomieszczenie. Na rurach z solanką kondensuje się w postaci szronu większość pary wodnej zawartej w powietrzu, skutkiem czego ulega ono osuszeniu. Jeżeli się chce otrzymać lód sztuczny, to do naczyń z oziębioną niżej  $0^\circ$  solanką wkłada się podłużne blaszanki z wodą, która krzepnie. Lód taki, o ile przygotowany jest z czystej,

filtrowanej wody, zawiera bardzo mało bakteryj w przeciwieństwie do lodu naturalnego wyrąbywanego z rzek i jezior, dlatego też może służyć do spożycia w napojach i pokarmach.

Ruch solanki w rurach odbywać się może na zasadzie t.zw. termosyfonu, tj. bez współudziału pompy. Zimną solankę wprowadza się do systemu rur u dołu; w miarę ogrzewania podnosi się ona samorzutnie do góry i wraca do parownika. Stosuje się również i pompowanie solanki, na co zużywa się pewną ilość pracy, poza tym pracę zużywa się na pompowanie wody chłodzącej. Straty te wraz ze stratami na tarcie zmniejszają teoretyczny efekt użyteczny maszyny chłodniczej.

-----

## TECHNOLOGIA WODY.

### Literatura.

Fr. Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, 1930,  
Wasser, 10, 305; Permutite, 8, 324.

Ost-Rassow: Lehrbuch der chemischen Technologie, 1932,  
142.

F. Fischer: Das Wasser, 1914.

M. Struszyński: Analiza techniczna, 1930, 273.

Wody naturalne. Woda spotykana w przyrodzie nie występuje

w stanie chemicznie czystym, gdyż stale zawiera rozpuszczone związki chemiczne. Ilość i jakość tych związków zależy od pochodzenia wody. Rozróżniamy wody naturalne o pochodzeniu następującym:

W o d y o p a d o w e, najczystsze, albowiem przechodzą proces naturalnej destylacji. Zaliczyć tu należy wodę deszczową, wodę opadającą w postaci śniegu, gradu, szronu i rosy. Zawierają one bardzo małe ilości domieszek w postaci jonów  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4$ , rozpuszczonych:  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , poza tym zanieczyszczonych.  
Techn.chem.nieorg. 9.

czenia pyłem, bakteriami, a w okolicach przemysłowych także  $H_2SO_3$  i  $H_2SO_4$ , oraz sadzą. Skład wody opadowej zmienia się, zależnie od długości trwania opadów. Smak jej jest mdły i niedobry.

W o d y g r u n t o w e powstają z wód opadowych, które spływają i przesiąkają glebę, póki nie natrafią na warstwy nieprzepuszczalne np. gliny, lub skał. Poziom ich waha się, zależnie od pory roku i opadów. Rozróżnia się wody płytkie i głębokie, te pierwsze są zwykle bogate w zanieczyszczenia organiczne i bakterie, w przeciwieństwie do drugich, bogatych w zanieczyszczenia mineralne. Wody szczególnie bogate w związki mineralne rozpuszczone nazywamy mineralnymi: szczyawy zawierają dużo  $CO_2$  i kwaśnych węglanów alkalicznych /Szcawnica/, lub alkaliów i żelaza /Krynica, Żegiestów/, wody gorzkie zawierają sole Mg /Karlove Vary/, solanki-dużo NaCl /Ciechocinek, Inowrocław/, wody siarczane-wolny  $H_2S$  /Lubień Wielki, Truskawiec/. Często temperatura ich jest podwyższona, noszą wtedy nazwę cieplic /Ciechocinek/. Wody gruntowe spływają po warstwach nieprzepuszczalnych i w miejscach, w których warstwy te przecinają powierzchnię gleby, tworzą źródła. Oprócz źródeł naturalnych mamy źródła sztuczne /studnie/ uzyskane przez wiercenie otworów aż do wody gruntowej. Głębokie wiercenie pozwala dostać się do warstw znajdujących się pod ciśnieniem, wtedy woda wytryskuje sama na powierzchnię ziemi /studnie artezyjskie/.

W o d a ź r ó d l a n a jest na ogół czysta i uboga w bakterie. Wyjątek stanowią źródła leśne i położone blisko osiedli ludzkich. Czystość wody źródlanej uwarunkowana jest procesem filtracji przez grubsze warstwy ziemi. Woda gruntowa płytka jest bogata w bakterie; w pobliżu osiedli ludzkich ilość bakteryj znacznie wzrasta i do należytej filtracji niezbędna jest grubsza warstwa gleby.

W o d a r z e c z n a jest uboższa w sole od wody gruntowej, gdyż rozcieńczają ją opady, poza tym większa część kwaśnych węglanów rozkłada się, osadzając  $CaCO_3$  i  $MgCO_3$ . Koło miast i fabryk woda też może być silnie zanieczyszczona związkami organicznymi i bakteriami. Rozróżnia się zanieczyszczenia stałe i chwilowe.

W o d a j e z i o r bywa bardzo fozmaita, zależnie od dopływu i odpływu wód. W razie istnienia jezior pozbawionych odpływu, a zasilanych wodą rzek, następuje stężenie przez parowanie i ilość soli wzrasta nawet do stanu nasycenia, jak w morzu Martwym.

W o d a m o r s k a zawiera dużo soli i skład jej jest wszędzie podobny. Tylko morza zasilane przez większe rzeki, a posiadające wąską komunikację z oceanami np. Bałtyk, Morze Czarne, posiadają wodę o mniejszym stężeniu soli. Głównym składnikiem mineralnym jest NaCl /2,8%/, poza tym sole Mg, Ca, K i wiele innych. Woda taka nie nadaje się do picia z powodu gorzko-słonego smaku, nie nadaje się też do zasilania kotłów parowych, które nagryza.

Zanieczyszczenie wód naturalnych. Głównymi składnika-

mi wód naturalnych, oprócz wody morskiej, są: kwaśne węglany Ca i Mg, powstające przez rozpuszczenie węglanów zawartych w glebie przez wodę nasyconą  $\text{CO}_2$  pochodzącym z procesów utleniania, węglany obojętne, trudniej rozpuszczalne od kwaśnych,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ , sole alkaliów,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$ , te ostatnie w bardzo małych ilościach, kwaśny węgiel żelaza, sole kwasów humusowych i związki azotu. Jako wynik procesów rozkładu białka powstaje  $\text{NH}_3$ , który przy współudziale bakterii utlenia się na  $\text{HNO}_2$ , a po tym na  $\text{HNO}_3$ , a obecność azotanów świadczy o tym, że procesy mineralizacji zostały ukończone. Poza tym woda zawiera rozpuszczone gazy:  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ .

Analiza wody Dokładny opis znajduje się w książce:

"Analiza techniczna" Struszyńskiego. Tutaj podany będzie opis bardzo pobieżny:

Tlen oznacza się, korzystając z łatwego utleniania się soli manganawych; stosuje się metodę jodometryczną / $\text{MnSO}_4 + \text{NaOH} + \text{KJ}$ /.

$\text{CO}_2$  wolny miareczkuje się ługiem wobec fenolftaleiny, zwykle daje się nadmiar  $\text{NaOH}$  i resztę miareczkuje przy pomocy  $\text{HCl}$ :

$\text{Cl}'$  miareczkuje się roztworem  $\text{AgNO}_3$  wobec  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,

jako wskaźnika.

$\text{SO}_4''$  oznacza się wagowo, strącając  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{NO}_3'$  miareczkuje się indygiem wobec  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{NO}_2'$  oznaczamy roztworem jodu wobec skrobi.

Substancje organiczne utlenia się przez gotowanie wody z O, OI N roztworem  $\text{KMnO}_4$ , po czym dodaje się nadmiar kwasu szczawowego i resztę odmianowuje nadmanganianem.

$\text{NH}_3$  bada się jakościowo, odczynnikiem Nessler'a.

Fe oznacza się kolorymetrycznie, gdyż jest go bardzo mało.

Ca strąca się szczawianem amonu.

Mg fosforanem wobec  $\text{NH}_3$  i soli  $\text{NH}_4$ .

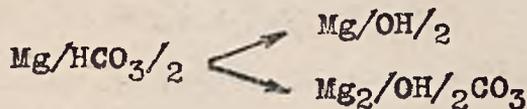
Suchą pozostałość oznacza się przez odparowanie większej ilości wody w parownicy, wysuszenie i zważenie. Aby zbadać ile jest soli łatwo rozpuszczalnych, zalewa się je niewielką ilością wody, odsącza i odparowuje, po czym pozostałość się waży.

O z n a c z e n i e t w a r d o ś c i w o d y: odróżniamy wodę "twardą", zawierającą dużo soli Ca i Mg; daje ona nierozpuszczalny osad z mydłem i niszczy jego zdolność do dawania piany, oraz "miękką", ubogą w sole wyżej wymienione. Twardość wody mierzy się w stopniach; istnieją 3 rodzaje stopni: 1/ niemieckie, 2/ francuskie, 3/ angielskie. W Polsce stosuje się oznaczanie twardości w stopniach niemieckich.

1° niemiecki odpowiada zawartości 10 mg. CaO w litrze, albo 7,19 mg. MgO /stosunek ciężarów cząsteczkowych MgO : CaO = 1 : 1,4/.

Stopnie francuskie oparte są na zawartości  $\text{CaCO}_3$ , względnie  $\text{MgCO}_3$ .

Odróżniamy twardość przemijającą i trwałą. Twardość przemijająca jest to zawartość soli Ca i Mg, które rozkładają się i osiadają w postaci osadu wyżej 80°C:



Twardość trwała jest to zawartość soli Ca i Mg nie rozkładających się przy ogrzewaniu, a zatem głównie siarczanów i chlorków. Pozostaje ona po ogrzaniu wody. Ponieważ rozpuszczalność kwaśnych węglanów jest rzędu rozpuszczalności  $\text{CaSO}_4$ , więc przez zagotowanie wody zmniejsza się jej twardość w dużym stopniu. Po ostudzeniu wody z osadem wobec dostępu  $\text{CO}_2$  przechodzi on z powrotem do roztworu i twardość się powiększa.

Metoda Clark'a używa się do szybkiego oznaczania twardości wody. Polega ona na dodawaniu do wody mianowanego roztworu mydła, oraz na wstrząsaniu z powietrzem. Woda twarda strąca z mydła sole Ca i Mg kwasów tłuszczowych, mydło ulega rozkładowi i roztwór nie pieni się. Po strąceniu tych soli mydło znajdujące się w nadmiarze zaczyna się pieniać przy wstrząsaniu. Metoda ta jest niezbyt dokładna.

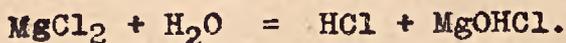
Dokładnie oznacza się twardość przy pomocy miareczkowania, o czym bliższe wiadomości znajdują się w podręczniku analizy technicznej.

### Woda do zasilania kotłów parowych.

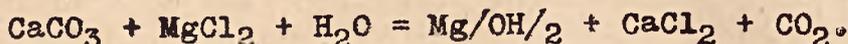
Szkodliwymi domieszkami wody używanej do tego celu są wszelkie kwasy nagryzające blachę, tlen i  $\text{CO}_2$ , od których blacha rdzewieje. Rdzewienie przyspieszają katalitycznie  $\text{NaCl}$  i  $\text{MgCl}_2$ , zatem woda morska nie nadaje się do zasilania kotłów. Odczyn alkaliczny powstrzymuje proces rdzewienia. Przy normalnej pracy kocioł nie rdzewieje, gdyż tlen i  $\text{CO}_2$  uchodzą z parą wodną. Szkodliwie działa pozostawienie w spoczynku kotła zawierającego wodę niewygotowaną, np. wskutek zasilenia go świeżą wodą przed uruchomieniem. Woda działa w  $100^\circ$  na żelazo w nieobecności tlenu, dając cienką warstewkę  $\text{FeO}$ . Chlorek magnezu usuwa tę warstewkę, powodując nagryzanie blachy:



Poza tym następuje hydroliza  $MgCl_2$  na gorąco:



Powstały HCl atakuje żelazo. Przeciwdziała temu obecność soli Ca:



Szkodliwa jest domieszka cukru w wodzie, rozkłada się on bowiem, tworząc kwasy: octowy, mrówkowy i inne. To samo tyczy olejów smarowych. Wodę zakwaszoną należy zobojętnić sodą.

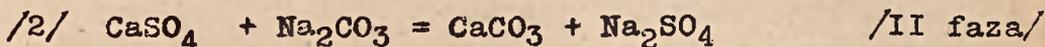
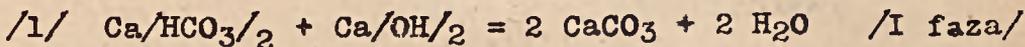
Kamień kotłowy tworzy się z rozkładu kwaśnych węglanów na gorąco, oraz z odparowania nasyconego roztworu  $CaSO_4$ . Obecność gipsu powoduje twardnienie osadu, odbywa się to dzięki krystalizacji  $CaSO_4$  z 2  $H_2O$ . W przeciwnym razie powstawał by szlam, a nie kamień. Poza  $CaSO_4$  i węglanami wydziela się w kamieniu kotłowym  $Al_2O_3$  i  $SiO_2$ . Kamień kotłowy daje warstwę na blasze, która zmniejsza przewodnictwo cieplne i powoduje rozżarzanie się jej wobec niedostatecznego chłodzenia wodą. W razie odprysnięcia warstwy kamienia woda styka się z rozżarzoną blachą, paruje gwałtownie i może nastąpić wybuch kotła. Jeśli co pewien czas nie spuszczać wody z kotła, to może również nastąpić osadzenie się na blasze soli łatwiej rozpuszczalnych wydzielonych z nasyconego roztworu. Obmyślanie środków zaradczych przeciw powstawaniu kamienia kotłowego było ulubionym tematem wynalazców, często oszustów, którzy wyzyskiwali właścicieli fabryk. Istniały całe szeregi "tajemnic"; w rzeczywistości nie ma w tym nic tajemniczego.

S p o s o b y z a p o b i e g a j ą c e t w o r z e n i u s i ę k a m i e n i a k o t ł o w e g o:

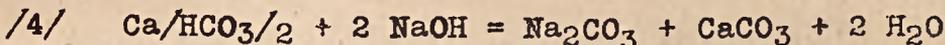
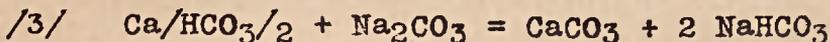
1/ S p o s o b y f i z y c z n e, polegają na dodawaniu do wody ciał utrudniających krystalizację gipsu i ułatwiających powstawanie szlamu; stosowano do tego celu dekstryny, kartofle, trociny etc. Miało to tę wadę, że substancje organiczne przypalały się i zatykały przewody. Smarowanie smołą ścian kotła dla łatwiejszego usuwania kamienia kotłowego miało tę

samą wadę, co powstawanie kamienia: zmniejszanie przewodnictwa, przegrzewanie, odpryskiwanie podczas pracy i ewentualne wybuchy.

2/ S p o s o b y c h e m i c z n e, racjonalne, polegają na usunięciu z wody soli Ca i Mg /zmiękczenie wody/. Najczęściej używa się do tego celu wapna i sody, które działają wedle wzorów:

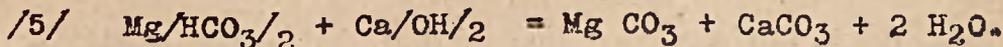


Można by też stosować wyłącznie sodę, albo NaOH, co było by jednak droższe; odczynniki te reagują w sposób następujący:

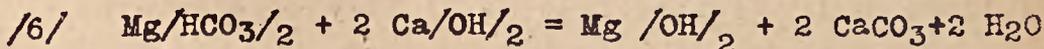


Dodanie tylko takiej ilości sody, jakiej wymaga strącenie się gipsu zmiękcza wodę wedle reakcji /2/, pozostają niestrącone kwaśne węglany, które po gotowaniu dają szlam. W tym wypadku należy wodę często spuszczać z kotła.

Sole magnezowe reagują nieco inaczej, niż wapniowe: pierwsza faza przebiega analogicznie:



Powstały  $\text{MgCO}_3$  rozpuszcza się jednak wyraźnie w wodzie i należy go strącić jako  $\text{Mg/OH}/2$ , trudniej rozpuszczalny, wedle równania sumarycznego:



Należy tutaj zużyć 2 razy tyle  $\text{Ca/OH}/2$ , co do strącenia  $\text{Ca/HCO}_3/2$ . Zwykle wodę zmiękcza się w ten sposób, że strąca się wapnem kwaśne węglany i sole magnezowe, a sodą siarczan wapnia, czasem stosuje się wapno i  $\text{BaCO}_3$ , który strąca gips jako  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Na}_3 \text{PO}_4$ , wreszcie permutyty, tj. glinokrzemiany otrzymane ze stopie-

nia kaolinu ze skaleniem i soda np.:

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ . Zamieniają one Na na Ca, Mg i Fe, po czym można je regenerować, działając na nie roztworem NaCl. Tak zmiękczona woda zawiera  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Ponieważ nadmiar odczynników jest szkodliwy, stosujemy obliczenia stechiometryczne:

P r z y k ł a d 13.

Twardość ogólna wynosi:	21,20
" przemijająca:	15,20
Zawartość MgO w litrze:	22 mg.

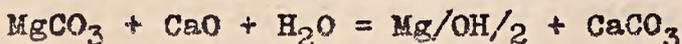
Obliczyć ilość CaO i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  potrzebnych do zmiękczenia 1 litra wody.

1/ Ilość CaO potrzebnego do I fazy zmiękczenia:

a/ Należy strącić:

$\left. \begin{array}{l} \text{Ca}/\text{HCO}_3/2 \\ \text{Mg}/\text{HCO}_3/2 \end{array} \right\}$  których zawartość odpowiada 15,20  
czyli 152 mg. CaO. Zgodnie z równaniami /1/ i /5/ na strącenie 1 CaO w postaci  $\text{Ca}/\text{HCO}_3/2$  i  $\text{Mg}/\text{HCO}_3/2$  należy zużyć 1 CaO, zatem potrzebujemy 152 mg. CaO.

b/ Należy zamienić  $\text{MgCO}_3$  na  $\text{Mg}/\text{OH}/2$  wedle równania:



Na 1 MgO należy zużyć 1 CaO. Stosunek ciężarów cząsteczkowych:  $\text{CaO}:\text{MgO} = 56:40 = 1,4$  zatem trzeba dodać:  $22 \cdot 1,4 = 30,8$  mg. CaO.

Razem:  $152 + 30,8 = \underline{182,8 \text{ mg. CaO.}}$

2/ Ilość  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  potrzebnego do II fazy zmiękczenia:

Należy strącić ilość  $\text{CaSO}_4$  odpowiadającą  $21,2 - 15,2 = 6^0$ , tj. 60 mg. CaO. Zgodnie z równaniem /2/ należy zużyć 1  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  na 1  $\text{CaSO}_4$ ; stosunek ciężarów cząsteczkowych  $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{CaO} = 106:56 = 1,89$ , zatem trzeba dodać:  $60 \cdot 1,89 = \underline{113,4 \text{ mg. Na}_2\text{CO}_3}$ .

P r ó b y t w a r d o ś c i: 1/ Do 500 cm.<sup>3</sup> wo-

dy dodaje się 10 cm<sup>3</sup> 0,1 N roztworu sody, gotuje się i odsącza, nadmiar sody mianuje się 0,1 N HCl. W razie potrzeby dodaje się więcej sody, np. 20 cm<sup>3</sup>.

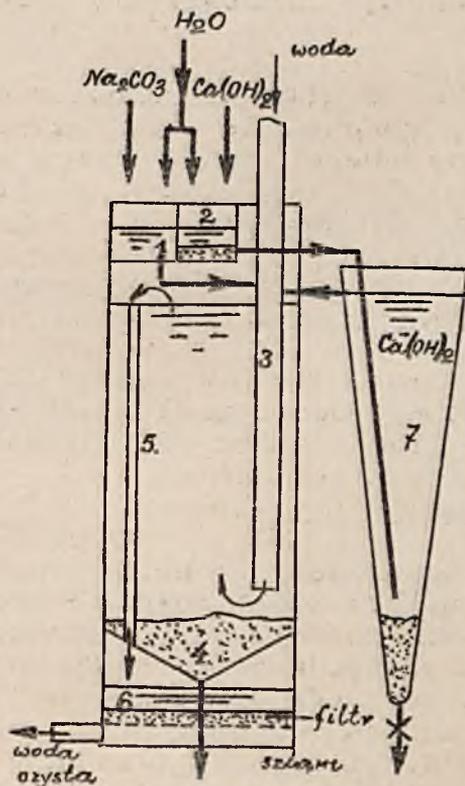
2/ Podobnie postępujemy, dodając 100cm<sup>3</sup>. wody wapiennej o znanym mianie i ogrzewając do 70°. Po ostygnięciu miareczkuje się pozostałość 0,1 N HCl.

3/ Trzecia próba opiera się na wynikach dwóch poprzednich: dodaje się do wody tyle wapna i sody, ile należy zużyć do zmiękczenia, po czym odsącza się osad i miareczkuje kwasem. Jeśli zawartość alkaliów pozostałych w wodzie odpowiada więcej niż 0,5 cm<sup>3</sup>. 0,1 N.HCl wobec fenolftaleiny, lub 0,7 cm<sup>3</sup>. wobec metyloranżu. to woda jest zmiękczona dostatecznie. Stosuje się wapno czyste, bez CaCO<sub>3</sub> i tłuste, oraz sodę kalcynowaną.

A p a r a t u -  
r a bywa periodyczna i ciągła, stosuje się też automaty.

Najprościej zmiękcza się wodę w dwóch połączonych naczyniach ogrzewanych. W jednym następuje strącenie, w drugim klarowanie. Reakcja trwa 24 godziny, zbiornik musi pokrywać całodzienne zapotrzebowanie.

Aparat ciągły Dervaux-Reisert<sup>a</sup> przedstawia rysunek 32. U góry znajdują się dwa zbiorniki: /1/ na roztwór sody i /2/ na mleko wapienne. Roztwór sody spływa wprost do rury, przez którą dopływa świeża



Rys. 32.

woda /3/, ilość jego regulowana jest przez automaty, zależnie od ilości wody wchodzącej do aparatu. Mleko wapienne dostaje się do stożkowego zbiornika /7/, w którym osiada szlam, a klarowna woda wapienna o stałym stężeniu przelewa się do rury wodnej /3/. Osad stracony opada na stożkowe dno aparatu /4/, skąd się go usuwa, a woda przez przelew /5/ dostaje się na filtr /6/, który klaruje ją ostatecznie.

### Woda do celów przemysłu chemicznego.

Różne gałęzie przemysłu stawiają różne wymagania co do czystości wody np.

Dla cukrowni szkodliwe są substancje organiczne kwaśne, wywołujące inwersję przy dyfuzji; azotany i NaCl utrudniają krystalizację cukru i zwiększają ilość melasu. Gips krystalizuje z cukrem, zwiększa ilość popiołu.

Dla krochmalni szkodliwe są:  $\text{NH}_3$ , węglany, azotany, azotyny, żelazo, sole mineralne oraz bakterie. To samo odnosi się do browarów.

Do garbarni woda nie może zawierać bakterii.

Papiernictwo i pralnie wymagają wody miękkiej, papiernictwo ponadto wolnej od żelaza.

Farbiarnie nie znoszą żelaza, także wapń jest szkodliwy. Domięszki, nawet nieznaczne, wywołują powstawanie plam i złych odcieni barw.

### Woda do picia.

Woda destylowana nie nadaje się do tego celu, gdyż ma zły smak i powoduje bóle żołądka wywołane zakłóceniem normalnego ciśnienia osmotycznego. Dobrego smaku nadają wodzie rozpuszczone w niej sole i gazy. Dobra woda powinna zawierać 250 - 400 mg. substancji mineralnych rozpuszczonych w litrze; woda twarda jest dobra do picia, ale zła do gotowania, gdyż jarzyny w niej gotowane nie miękną. Twardość wody może wynosić do 500, lepsza jest woda miękka /10-20%. Woda do pi-

cia powinna zawierać rozpuszczony tlen, a ilość substancji organicznych powinna być jaknajmniejsza /do 40 cm<sup>3</sup> 0,01 N. KMnO<sub>4</sub> na litr/. Duża ilość związków organicznych świadczy o procesach mineralizacyjnych, które w niej się odbywają. Taką wodę dyskwalifikuje się, tak samo wodę ze znaczną przewagą NH<sub>3</sub> i HNO<sub>2</sub> nad HNO<sub>3</sub>. Duża zawartość chlorków pochodzi często z odchodów zwierzęcych. Szkodliwe są wody z pasożytami zwierzęcymi, np. z bliskości rzeźni. Zawartość ołowiu szkodliwa dla zdrowia pochodzi z rur ołowianych, które są atakowane przez wodę wobec pewnych soli. Ilość bakterii w 1 cm<sup>3</sup>. wynosi w wodzie do picia od 100 do 200. Dawniejsze epidemie tyfusu i cholery miały swe źródło w zakażeniu wody do picia, obecnie po wprowadzeniu wodociągów znikły.

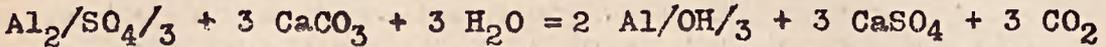
Istnieje wiele norm dla wody, różnią się one znacznie między sobą, np.

N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl	SO <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sub.org. /KMnO <sub>4</sub> /	Sucha pozost.	Tward.
5-15 mg.	20-30	80-100	ślady	ślady	6-10cm <sup>3</sup>	500 mg	18-20°
2	8	60	0,5	0,5	10	500	20°

Przy badaniu bakteriologicznym stosuje się 10% żelatynę jako pożywkę. Do sterylizowanej żelatyny dodaje się określoną ilość wody i po pewnym czasie obserwuje powstałe mikroorganizmy jakościowo i ilościowo.

O t r z y m y w a n i e w o d y d o p i - c i a. Najlepiej nadaje się do tego celu woda górską, zawierająca dużo tlenu, lecz sprowadzanie jej w niziny przy pomocy wodociągów jest na ogół za kosztowne. Dobra jest woda ze studzien głębokich, np. artezyjskich, gorsza rzeczna pobierana powyżej większych osiedli ludzkich, a nie poniżej nich. Wodę tę należy filtrować po uprzednim odstaniu się szlamu w osadnikach. Filtruje się przez filtry, w których mamy żwir, piasek gruby i drobny, a czasem grubą warstwę koksu. Właściwą warstwą filtrującą są zawiesiny i wodorosty, które się osadzają w wodzie na piasku. Piasek co pewien czas zmienia się. W Warszawie stosuje się angielskie filtry wolnosącące, obecnie wprowadzono filtry amerykańskie,

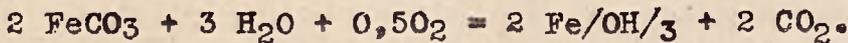
szybkosączące. 1 m<sup>2</sup>. powierzchni filtrów przepuszcza w nich 20 razy więcej wody, niż w filtrach powolnych, w ciągu tego samego czasu. W filtrach Ransome a woda przepuszczana jest przez siarczan glinu, który reaguje z CaCO<sub>3</sub>:



po czym wylewa się na filtr piaskowy. Na krańcach filtru ssiemy wodę przy pomocy pomp. Warstwa piasku tworzy stożek.

Poza filtrowaniem czyści się wodę chemicznie, dezynfekując ją np. chlorem /w Warszawie/, rzadziej ozonem, który jest za drogi.

Usuwanie z wody żelaza ma na celu zapobieżenie jej mętnieniu pod wpływem powietrza. Odżelazia się wodę w ten sposób, że wpuszcza się ją na filtr w postaci subtelnej deszczu kropli. Woda nasycza się tlenem i związki żelaza utleniają się. Na utworzonym Fe/OH/3 osadzonym na warstwie piasku osiadają wyżej wspomniane wodorostry. Reakcje przebiegają w sposób następujący:

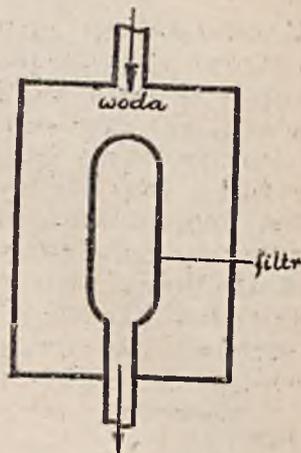


Zraszanie ma jeszcze tę zaletę, że nasycza wodę gazami, głównie tlenem.

Na mniejszą skalę używa się wody studziennej, a w braku niej innej. Woda taka pochodząca z warstw płytkich i blisko osiedli ludzkich zawiera zwykle dużo substancji organicznych, pochodzących z rozkładu odpadków, oraz dużo bakterii. Z tych względów gorzej nadaje się do picia; należy ją gotować przed użyciem. Woda gotowana jest mniej smaczna z powodu braku rozpuszczonych gazów, ale jest zdrowsza, gdyż większość bakterii została przez gotowanie zabita. Na małą skalę stosuje się filtry z ziemi okrzemkowej, lub z porowatych materiałów ceramicznych; typ ostatni przedstawiony jest schematycznie na rysunku 33.

W o d y ś c i e k o w e można podzielić na

miejskie i fabryczne. Ścieki miejskie zawierają zwykle wiele substancji, organicznych na w pół rozłożonych, które można by przerobić na nawozy azotowe, potasowe i fosforowe. Miejscowość o 100.000 mieszkańców mogła by dostarczać rocznie 250 tonn fosforatów, 400 tonn azotu. Do ścieków miejskich zbliżone są ścieki z przemysłu organicznego, ulegają one zawsze gniciu. Dawniej ścieki wypuszczano wprost do rzek, które posiadają własność "samoczyszczania się", tj. utleniania odpadków organicznych znacznie rozcieńczonych przy współudziale tlenu rozpuszczonego i słońca. Tylko wielkie rzeki mogą przyjąć znaczne ilości ścieków z wielkich miast, jeszcze gorzej jest ze ściekami fabrycznymi, które niszczą życie w rzekach, np. trują ryby. Opracowane zostały sposoby oczyszczania ścieków, które można podzielić na mechaniczne, chemiczne i biologiczne.



Rys. 33.

Metoda mechaniczna polega na odstawaniu osadu w osadnikach i zużywaniu go jako nawozu. Wody odpływowe klarowne spuszcza się do rzeki. Szlam ma wartość nawozową, ale tylko na miejscu, przewóz bowiem nie opłaca się.

W metodach chemicznych strąca się osady, które porywają zawiesiny ścieków i dają szlam nawozowy. Zbliżony jest sposób elektrochemiczny, w którym ścieki prowadzi się między elektrodami żelaznymi. Następuje elektroliza NaCl, chlor atakuje żelazo i strącają się osady. Metoda ta jest za droga.

Metody biologiczne polegają na wprowadzeniu wody gnijącej do basenów bez dostępu powietrza, w których anaeroby rozkładają substancje organiczne. Wodę tę prowadzimy do basenów wentylowanych, gdzie giną anaeroby, rozwijają się aeroby, działające utleniająco na produkty gnicia. Na końcu wodę filtruje się.

Zbliżony do metod biologicznych jest system irygacyjny. Odpadki zostają równomiernie rozdzielone na du-

żą przestrzeń gleby, gdzie podlegają przemianom biologicznym /bakterie/ i chemicznym /utlenianie/. Produkty mogą być pobierane przez rośliny, np. zboże, buraki. Wadą tego systemu jest konieczna wielka ilość miejsca do zraszania, np. dla Berlina powierzchnia irygacyjna wynosi 24.000 ha., o wiele więcej niż powierzchnia miasta. Drugą wadą jest zły stosunek N:P:K w odpadkach, przeważa mianowicie azot, a to nadaje roślinie zbytnią wybujałość, np. wysoką słomę, a mało ziarna u zbóż. Wyzyskać się daje w tym sposobie 350 kg. azotu na 1 ha rocznie przy czym koniecznie należy stosować dreny. Woda z drenów zawiera mało bakterii, a zatem oczyszczenie zachodzi dobrze.

Trudne jest zagadnienie usuwania ścieków nieorganicznych, które często są trujące i mają znaczne stężenie. Należy je zobojętniać wapnem i klarować. Zbyt dużej ilości nie można spuszczać do rzeki, gdyż zatrują ją. Projektując fabrykę, trzeba z góry przewidzieć, co się będzie robiło ze ściekami. Dobry jest sposób odprowadzenia na otwartej przestrzeni, kosztuje w tym wypadku tylko teren. W niektórych krajach istnieją specjalne ustawy, regulujące sprawę usuwania ścieków fabrycznych, podobnie do ustawy "o alkaliach".

-----

PRZEMYSŁ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Literatura:

- F. Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, 1930; Aufbereitung der Erze: 1; 762; Elektrofilter, Entstaubung: 4; 338, 434; Natrium-sulfid - thiosulfat: 8; 88,98; Pulsometer, Pumpen : 8; 542; Schwefel: 9; 209; Schwefel - dioxyd - trioxyd - wasserstoff: 9; 232,374,350; Schwefelsäure: 9; 277;
- G. Lunge: Handbuch der Schwefelsäurefabrikation.
- B. Waeser: " " " "
- P. Pascal: Synthèses et catalyses industrielles, fabrications minérales.
- L. Pierron: Les procedes modernes de fabrication de l'acide sulfurique.
- B. Waeser: Schwefelsäure, Sulfat, Salzsäure.
- E. Mayer, H. Schraz. Flotation.

## Fazy rozwoju.

1/ P y r o g e n e t y c z n y r o z k ł a d  $Fe_2/SO_4/3$  i  $Al_2/SO_4/3$ , otrzymywanych w Czechach przez ługowanie zwiętrzałych łupków. Roztwór odparowywano i ogrzewano w retortach glinianych. Otrzymywany  $SO_3$  absorbowano w wodzie. Do opracowania metody kontaktowej było to jedynym źródłem  $H_2SO_4$  dymiącego /t.zw. nordhausenskigo/.

2/ S p a l a n i e s i a r k i w o b e c s a l e t r y, która działa utleniająco i jako kontakt. Wobec wody powstaje  $H_2SO_4$ .

3/ M e t o d a k o m o r o w a polegająca na katalitycznym utlenianiu  $SO_2$  powietrzem; jako katalizator służą tlenki azotu. Ulepszono ją przez wprowadzenie wieży Gay-Lussac'a /1827/ służącej do absorpcji tlenków azotu po ukończonej reakcji, oraz wieży Glover'a /1864/, służącej do regeneracji tychże tlenków na początku procesu. Dalsze ulepszenia: zastosowanie pirytu i blendy zamiast siarki/p. o tym niżej/, uintensywnienie procesu dzięki konkurencji metody kontaktowej, oraz podwyższenie trwałości aparatury.

4/ M e t o d a k o n t a k t o w a, rozwijająca się od roku mniej więcej 1890, polega na utlenianiu  $SO_2$  powietrzem wobec kontaktów. Opracowanie techniczne było bardzo trudne. Ulepszenia: stosowanie nowych, tańszych i równie wydajnych, jak dawne, kontaktów wanadowych.

S t a n o b e c n y. Obecnie pracują obie ostatnie metody równolegle: komorowa dla kwasów słabszych, kontaktowa dla silniejszych i dla oleum. Granicę stanowi stężenie  $66^\circ Be$  /ok. 96%,  $d = 1,84/$ .

Własności fizyczne  $H_2SO_4$ : Odróżniany kwas czysty /mo-

nohydrat/, odpowiadający 100%  $H_2SO_4$ , roztwory tego kwasu w wodzie, przy czym tworzą się wodziany z wydzielaniem ciepła i kontrakcją objętości, oraz roztwory  $SO_3$  w  $H_2SO_4$  zwane kwasem dymiącym lub oleum.

K w a s 100% /Monohydrat:  $SO_3 + 1 H_2O/$ : ciecz

bezbarwna, t. wrz. około  $290^{\circ}$ : wrze z rozkładem /wydziela się  $\text{SO}_3$ /, przy czym temperatura wrzenia wzrasta do  $338^{\circ}$  T.t.ck.  $10,5^{\circ}$ , t. krzep. ok.  $0^{\circ}$ . Gotowany rozciefcza się samorzutnie do  $98,3\%$ , bowiem mieszanina  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  jest azeotropowa. Rozkład zachodzi też na zimno, kwas dymi. Para  $\text{H}_2\text{SO}_4$  składa się z  $\text{SO}_3$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Ciężar właściwy  $d_0 = 1,853$ .

J e d n o w o d z i a n / $\text{SO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ / : t.t.+  $8^{\circ}$ ;  
rys. 34. krzepnąc na zimno rozsada naczyńia. Zawiera około  $82\% \text{H}_2\text{SO}_4$  / $60^{\circ}\text{Be}$ /.

R o z t w o r y w o d n e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  są stosowane w technice. Stężenie ich oznacza się na podstawie ciężaru wł., przy pomocy areometru cechowanego wedle skali Baume go / $\text{Be}^{\circ}$ /.

Punkt  $0^{\circ}$  odpowiada wodzie, punkt  $10^{\circ}$  roztworowi  $10\% \text{NaCl}$ , skala jest równomierna. W skali Twaddle  $8^{\circ}$  odpowiada czystej wodzie, przyrost ciężaru wł. o  $0,001$  odpowiada  $2^{\circ}$  Tw. Oznaczanie jest dokładne dla małych stężeń, dla wyższych ciężary właściwe zmieniają się nieznacznie i jednemu ciężarowi wł. odpowiadają różne stężenia /krzywa cięż. wł. ma maximum/.

Dla orientacji służy następujące zestawienie:

Nazwa kwasu:	$\text{Be}^{\circ}$	cięż.wł.	$\text{H}_2\text{SO}_4$
Komorowy	50-55	1,55	63-65
Głowerowy	58-62	1,70	75-81
$66^{\circ}\text{Be}$	66	1,84	93-97

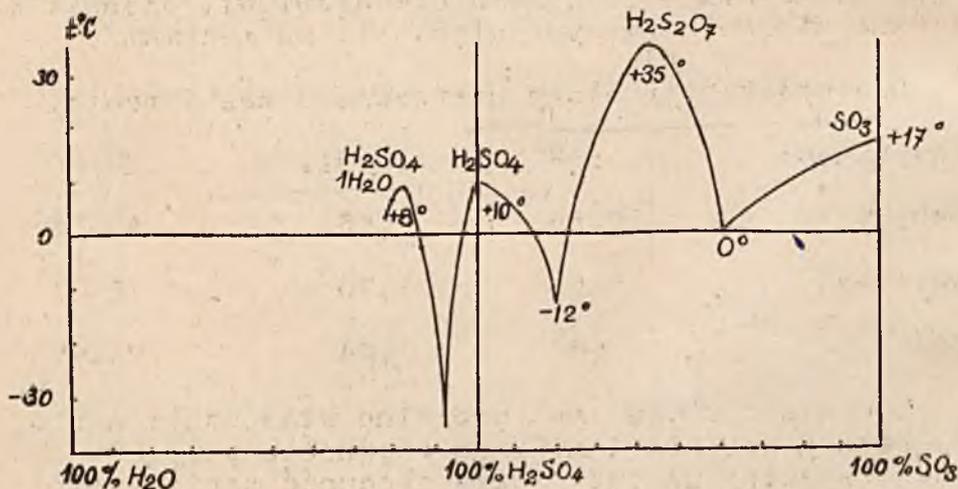
K w a s  $98,3\%$  ma specjalne własności: maximum temperatury wrzenia i minimum prężności pary  $\text{SO}_3$ . Na ciężar właściwy ma duży wpływ obecność zanieczyszczeń Al i Fe. Badał to Lunge.

R o z t w o r y  $\text{SO}_3$  w  $\text{H}_2\text{SO}_4$  są używane do sulfonowania /oleur/. Używa się roztworów około  $20\%$  i  $60\% \text{SO}_3$ , gdyż mają one minima temp. krzepnięcia i w zwykłej temperaturze są ciekłe, co ułatwia pracę z nimi.  
Techn.chem.nicorg. 10.

Stężenia 20 i 60%  $\text{SO}_3$  odpowiadają mieszaninom eutektycznym  $\text{H}_2\text{SO}_4$  z  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  i  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  z  $\text{SO}_3$ . Niektóre z nich są stałe w temperaturze pokojowej np. 45%. Roztwory te silnie dymią, wydzielając  $\text{SO}_3$ , dlatego też noszą nazwę kwasu siarkowego dymiącego.

### Własności chemiczne $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Jest silnym kwasem mało lotnym, więc wypiera z soli kwasy słabsze np.  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{HCl}$  etc. lub mocniejsze lotne, o ile je odprowadzają np.  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HNO}_3$  etc. Do tych celów używa się go często. Działa na wiele metali na zimno, na niektóre na gorąco / $\text{Hg}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ /, na  $\text{Pt}$  i  $\text{Au}$  prawie wcale nie działa. Ważne jest jego działanie na  $\text{Fe}$  i  $\text{Pb}$ .



Rys. 34.

Rozcieńczony działa na żelazo już na zimno, stężony 66°Be nie działa na zimno i gorąco. Działanie oprócz od stężenia zależy też od rodzaju żelaza. Żelazo jest odporne na kwasy wyżej 50° Be, ale nie na oleum, które reaguje z domieszkami żelaza w głębi masy i powoduje wydzielanie się gazów w szparach, napięcia i często pęknięcie. Żelazo kute jest tutaj odporne, ale do 27% SO<sub>2</sub>, szczególnie kwasoodporne są stopy Fe i Si /Ferrosilicium, do 18% Si/. W bliskości temperatury wrzenia można stosować żelazo tylko do kwasu ponad 96%.

Ołów jest odporny do 60° Be, wyżej tego stężenia ulega wszystkim kwasom, zwłaszcza na gorąco. Czysty ołów jest najodporniejszy na zimno /komory, rury/, mała domieszka antymonu /0,2%/ jest korzystna, większa -szkodliwa. Na gorąco, w temperaturach około 200° ołów czysty i antymonowy rozpuszcza się gwałtownie w stężonym kwasie. Domieszka ok. 0,2% miedzi, nie mająca wpływu na wytrzymałość ołowiu w niższych temperaturach, lub mająca wpływ niekorzystny, podnosi temperaturę gwałtownego rozpuszczania się, jest zatem korzystna na gorąco /wyżej 225°, przy stężeniu kwasu/. Domieszka bizmutu ma bardzo szkodliwy wpływ, nawet gdy jest b. niewielka /0,004%/, obniża bowiem temperaturę rozpuszczania się. Do transportu używa się naczyń z żeliwa, otwory wyklada się ołowiem ze względu na rozcieńczanie od wilgoci powietrza; używa się też ołowiu twardego z antymonem, który nie wydziela z kwasem wodoru. Kwas rozcieńczony z metalami wydziela wodór, stężony i na gorąco redukuje się i wydziela SO<sub>2</sub>.

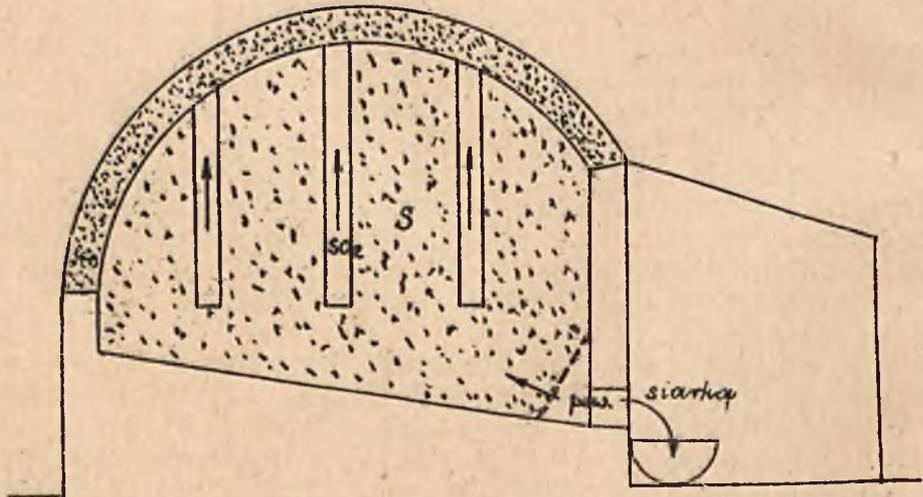
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ma duże powinowactwo do wody i używa się do suszenia, np. przy fabrykacji H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> metodą kontaktową, oraz przy nitrowaniu do wiązania wody. Z węgla organicznego, odbierając im H i O, jest więc trujący; odtrutką jest MgO.

Sole H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> są rozpuszczalne w wodzie oprócz soli Ba, Sr, Ca, Pb, Hg, częściowo Ag. Zła rozpuszczalność CaSO<sub>4</sub> ma znaczenie w fabrykacji kwasów organicznych z ich soli wapniowych. Siarczany tworzą aluny oraz sole podwójne, używane jako nawozy sztuczne, lub ich surowce, np. kainit.

Surowce do wyrobu  $H_2SO_4$ : Siarka, siarczki /piryt  $FeS_2$ ; blenda  $ZnS$ ; chalkopiryt  $CuFeS_2$ ; galena  $PbS$ /, siarczany /Fe, Al, Ca, Ba, Sr/, siarkowódór, węgiel kamienny, gazy odlotowe z hut /w próbach/.

### Siarka.

Występuje rodzima na Sycylii niezbyt czysta. Wytapia się ją w calcaronach /rys. 35/ nieracjonalnie, bo część siarki służy za opał. Oczyszcza się ją drogą destylacji. Bogate pokłady siarki znajdują się w Luisianie /U.S.A./; eksploatuje się je metodą Frascha /rys. 36/. Zapuszcza się w głąb pokładów siarki 3 rury koncentryczne i przegrzaną parą stapia się siarkę, po czym sprężonym powietrzem wytłacza się ją do góry. Ta siarka jest czysta. Z masy pogażowej ługować można siarkę przez  $CS_2$ . Rozpuszczalność b. silnie zależy od temperatury.



Kys. 35.

Z gazów zawierających siarkę można ją otrzymać przez absorpcję sposobami 1/ suchymi bądź 2/ mokrymi.  
1/ W sposobach suchych można absorbować siarkę galem  $SiO_2$ , węglem aktywnym, z których potem zaabsorbowany

składnik odpędza się np. parą wodną. Do redukcji  $\text{SO}_2$  na siarkę używa się koksu, gazów generatorowych, olejów mineralnych, CO na kontaktach boksytowych. Siarkowodór spala się na  $\text{SO}_2$  w piecyku Clausa na kontakcie z tlenków żelaza.

Z mas czyszczących używanych w gazowniach, siarkę regeneruje się, bądź przez ekstrakcję lub spalanie.  
2/ Z mokrych sposobów absorpcyjnych wymienić trzeba metodę "Petit", w której  $\text{H}_2\text{S}$  absorbuje się 15-20% roztworem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  w/g reakcji:



Siarkowodór spala się w piecu Clausa na  $\text{SO}_2$  a  $\text{K}_2\text{CO}_3$  regeneruje się przez gotowanie:

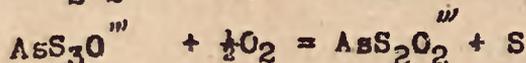
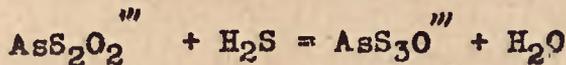


Koppers stosował roztwór 1-3% sody, lecz skutkiem powstawania  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  i  $\text{NaCNS}$  były duże straty sody.

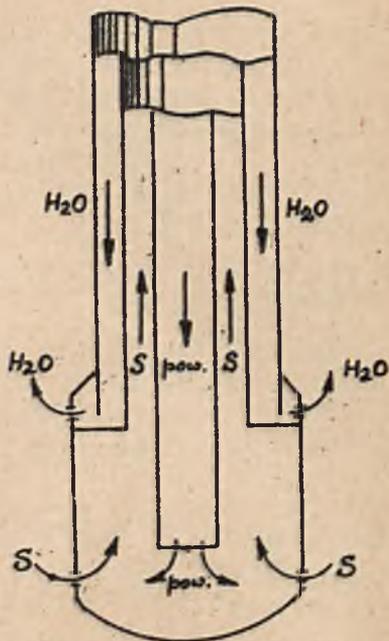
Girdler stosował roztwory amin; tworzą się wtedy związki połączeniowe, które potem regeneruje się przez ogrzewanie do  $60^\circ\text{C}$ .

W metodzie "Fevrox" stosowano zawiesinę tlenków żelaza w 30% roztworze sody.

Metodą "Thylox", która znalazła praktyczne zastosowanie,  $\text{H}_2\text{S}$  absorbowano roztw. alk. arseniku:



Z a s t o s o w a n i e s i a r k i. W Ameryce służy ona jako główny surowiec do wyrobu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , w Eu-



Rys. 36.

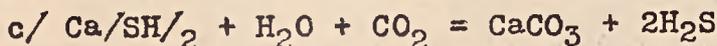
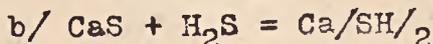
ropie prawie wcale /do kwasu b. czystego/, poza tym do wyrobu zapalek, prochu czarnego, ogni sztucznych, dezynfekcji winorośli /"kwiat siarczany", który działa, dzięki zawartości  $H_2SO_4$ /, do wytwarzania  $SO_2$  w cukrowniach i do siarkowania beczek, do wyrobu  $CS_2$ , wulkanizacji kauczuku, wyrobu kitów, ultramaryny, cynobru i chlorku siarki.

Siarkowodór wytwarzany z CaS. Wielkie ilości CaS dostar-

czała metoda fabrykacji sody Leblanca, obecnie nie stosowana. Opracowano sposób regeneracji S z CaS. Obecnie CaS możemy otrzymywać przez redukcję  $CaSO_4$  /p. niżej/. Z CaS otrzymuje się  $H_2S$  dwiema metodami:

1/ D z i a ł a n i e  $MgCl_2$ :  
 $CaS + MgCl_2 + H_2O = MgO + CaCl_2 + H_2S$  /sposób Schaffnera/. Ta reakcja jest ilopściowa. Prowadzi się ją tam, gdzie jest dużo  $MgCl_2$  /Niemcy/.

2/ D z i a ł a n i e  $CO_2 + H_2O$  / Metoda Chance'a i Claus'a / : Reakcja przebiega w 2 fazach:



Gazy spalinowe lub z pieca wapiennego wprowadza się z parą wodną do baterii aparatów, która działa cyklicznie wedle zasady przeciwprądów. W pierwszej fazie powstaje azot, wypuszczany w powietrze, w drugiej fazie dość stężony  $H_2S$  /ok. 50%/.

Siarczany można wyzyskiwać na drodze mokrej i suchej.

Na drodze mokrej powstaje nie kwas siarkowy, <sup>2000</sup> a przez podwójną wymianę inne siarczany, które można w ten sposób wytwarzać z pominięciem  $H_2SO_4$ , jako półproduktu.

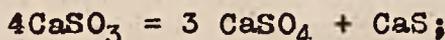
$CaSO_4$  : 1/ wyzyskanie na drodze mokrej przez podwójną wymianę z  $/NH_4/_2CO_3$ . Metodę tę

omówimy później. Jest to metoda Bad. fabr. aniliny i sody /Oppau i Leuna/, dziś I.G. - 2/ na drodze suchej: a/ rozkład termiczny przebiega w bardzo wysokich temp. wedle wzoru:

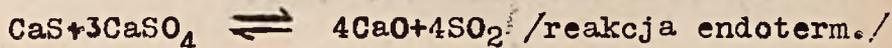
$\text{CaSO}_4 = \text{CaO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ . Reakcja jest silnie endotermiczna i dopiero ok. 1400°C prężności  $\text{SO}_2$  stają się dostrzegalne. Dlatego reakcja ta nie stosuje się, nawet wobec  $\text{SiO}_2$ , który ułatwia jej przebieg, dając krzemian:  $\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$  /próby rozkładu  $\text{CaSO}_4$  szlaka wielkopięcową/; b/ redukcja do CaS, np. węglem lub gazem palnym / $\text{H}_2$ , CO etc./ niżej 500° przebiega w ten sposób:



Jednak  $\text{CaSO}_3$  wyżej 500° jest nietrwały:



powstaje mieszanina CaS i  $\text{CaSO}_4$ , która ok. 1200° rozkłada się:



przy czym przebiega reakcja uboczna:



Dodatek  $\text{SiO}_2$ , lub  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ułatwia reakcję, tworząc krzemiany, lub związki Fe. Sama metoda redukcji na CaS nie opłaca się, gdy są lepsze surowce, np. siarczki Fe i Zn, Pb; mogłaby opłacać się, gdyby jednocześnie wytwarzać cement. Fabryka Bayera używała  $\text{CaSO}_4$  zamiast  $\text{CaCO}_3$  do wyrobu cementu w piecu obrotowym, z którego odprowadzano  $\text{SO}_2$ . Cement ten zawiera jednak nieco /do 1%/ CaS, co znacznie obniżały jego wartość, powodując niestałość objętości przy krzepnięciu. Zużycie paliwa było w tej metodzie większe niż w zwykłej, bo temp. była wyższa /p. cement/. Przez dobranie warunków reakcji można otrzymać cement wolny od CaS, czego jednak w skali technicznej dotąd nie przeprowadzono.

$\text{MgSO}_4$  / kizeryt/ rozkłada się wobec węgla w dość ni-

skich temperaturach:



Zawiera on chlorki i zanieczyszcza  $\text{SO}_2$  chlorowodorem.

$\text{Fe}_2/\text{SO}_4/3$ ,  $\text{Al}_2/\text{SO}_4/3$  rozkładają się przez ogrzewanie.

wyżej  $700^\circ$  w retortach glinianych na tlenki i  $\text{SO}_3$ . Ten sposób ma znaczenie tylko historyczne.

$\text{NaHSO}_4$  rozkładano w okresie wojennym /met. Mościckiego/

Wegiel kamienny zawiera siarkę, która spala się na

$\text{SO}_2$  i uchodzi, gazy są jednak tak rozcieńczone, że dzisiejszymi sposobami nie można ich eksploatować. Jedynie w gazownictwie zużywano masę pochłaniającą przez spalenie jej na  $\text{SO}_2$ , ale to się nie opłaca w normalnych warunkach. Można też otrzymywać  $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$  z gazu świetlnego i koksowniczego, oraz z  $\text{NH}_3$ . Rozpatrzmy to przy przemyśle związków azotu.

Siarczki grają w Europie najważniejszą rolę jako su-

rowce. Głównie stosuje się piryt, blendę cynkową, rzadziej galenę.

**P i r y t**  $\text{FeS}_2$  regularny, złocisty, odmiana: markazyt rombowy, łatwo utleniający się na powietrzu, występuje w Hiszpanii i Skandynawii, na Węgrzech i w Anglii, u nas b. mało, głównie jako markazyt w Kieleckim. Stosujemy go jako domieszkę do pirytów zagranicznych. Teoretyczna zawartość siarki wynosi 53,4%, praktyczna 34 do 49%, w markazycie polskim ok. 51%.

Domieszki stanowią: Cu, As, Zn, Pb, Mg, Ca, złoże krzemionkowe. Niepożądane są: As, Zn, Pb, Ca, które w temperaturze wypalania dają siarczany: /Ca, Zn/ i straty w siarce, albo zatruwają kontakt /As/.  $\text{Fe}_2/\text{SO}_4/3$ ,  $\text{FeSO}_4$  i  $\text{CuSO}_4$  rozkładają się w tej temperaturze. Procent szkodliwych metali jest tym groźniejszy, im mniejszy mają one ciężar atomowy, bo wtedy więcej zabierają siarki /np. Ca/.

Reakcje pirytu:



W niższych temp. siarka sublimuje, FeS topi się, zmniejsza powierzchnię reakcji, zalewa FeS<sub>2</sub> i ruszt, dając straty i pogarsza ciąg. Tej reakcji staramy się unikać przez regulację temperatury.

Reakcja utleniania:



jest silnie egzotermiczna /405 Kcal/mol/, zapoczątkowana przebiega sama bez ogrzewania. Temperatura spalania jest dostatecznie wysoka, by nie tworzyły się: Fe<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub>/<sub>3</sub> i FeSO<sub>4</sub>. Inne siarczany /Zn, Ca/ mogą się tworzyć i powodować straty. Straty w siarce niewypalanej wynoszą 1 do 3% pirytu, lub do 10% siarki. ZnSO<sub>4</sub> częściowo reaguje z ZnS:

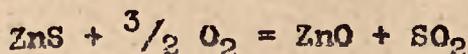


ale to ma mały wpływ na straty.

Blend a cynkowa ZnS: regularna, czysta bezbarwna, techniczna szara, brunatna, występuje w Kanadzie, Australii, Chinach, Belgii, Nadrenii i na Górnym Śląsku, przeważnie niemieckim. Teoretyczna zawartość siarki wynosi 39,2%, praktyczna: 22 do 26%. Z powodu małej zawartości siarki jest ona składnikiem ubocznym, a głównym jest cynk. Zawartość cynku wynosi 45 do 47%. Domieszki stanowią: Fe, Mn, Pb, Ca, Mg, SiO<sub>2</sub> i inne. W śląskiej blendzie jest dużo ołowiu, ok. 12%. Rudy ubogie wzbogaca się metodą flotacyjną /p. niż./.

I tutaj domieszki dają straty, jak przy stosowaniu FeS<sub>2</sub>.

Reakcja utleniania:



jest egzotermiczna /115 Kcal/mol/, ale znacznie mniej niż pirytu /405 Kcal/mol/. Temperatura spalania powinna być mimo to wyższa, niż przy stosowaniu pirytu, bowiem ZnSO<sub>4</sub> jest trwalszy w wysokich temperaturach od siarczaniu żelaza i mógłby się tworzyć, powodując stra-

ty siarki i przechodzenie cynku w postać nie dającą się zredukować węglem.  $ZnSO_4$  jest bardzo niepożądaną domieszką do  $ZnO$  przy przerobie na cynk metodą hutniczą. Dlatego przy prażeniu blendy dostarczającej  $ZnO$  dla hut musimy piec dodatkowo podgrzewać, by temperaturę utrzymać na pożądanej wysokości /około 1000°/. Przy elektrolitycznej metodzie przerobu  $ZnO$  na cynk domieszka  $ZnSO_4$  do  $ZnO$  nie jest szkodliwa, a przeciwnie, korzystna, gdyż i tak potem  $ZnO$  rozpuszcza się w  $H_2SO_4$ , zaoszczędza nam zatem kwasu. Dlatego w tych warunkach prażyć należy blendę w temperaturach niższych.

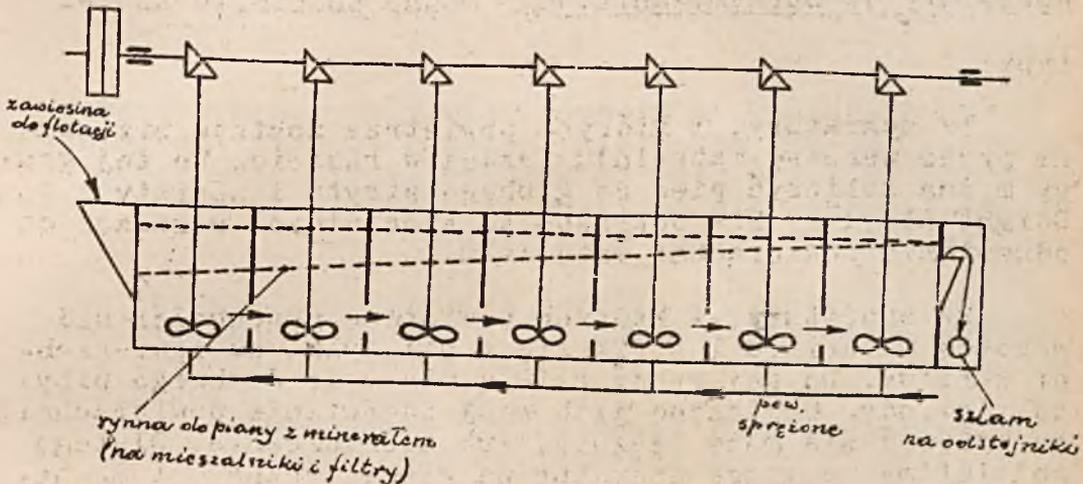
G a l e n a  $PbS$ , regularna, szara z silnym połyskiem, przerabia się częściowo na  $SO_2$  u nas w Strzybnicy /p. metalurgia ołowiu/.

#### Wzbogacanie rud / flotacja/.

Rudy bogate zostały naogół wyczerpane. Opłaca się eksploatować rudy nawet b. ubogie, które wzbogaca się. Metoda flotacji polega na możliwie daleko idącym rozdzieleniu jednego lub kilku minerałów od złoże. W drugim przypadku flotacja taka nosi nazwę różnicowej lub selektywnej. Ruda do tego celu musi być b. drobno i równomiernie zmielona; zbyt drobne mielenie utrudnia dobre rozdzielanie, bo tworzą się konglomeraty kilku rodzajów ziarn. Maksymalna średnica ziarn wynosi ok. 0,5 mm. Zmieloną w ten sposób rudę miesza się z wodą w specjalnych aparatach, po uprzednim dodaniu pomocnych środków. Energiczne mieszanie z równoczesnym przepuszczaniem powietrza, powoduje unoszenie rudy wraz z pianą, złoże pozostaje w zawieszynie.

Proces flotacji próbowano tłumaczyć różnymi sposobami. Podkreślano niezbędną różnicę zwilżalności minerałów i złoże. Próbowano tłumaczyć mechanizm rozdzielania działaniem sił elektrostatycznych np. siarczki i olej ładują się w wodzie przeciwnie i siarczek przechodzi do oleju a minerały złoże posiadające ładunki elektr. jednakowe są więc odpychane i pozostają w zawieszynie. Według innej teorii, obecnie najszerszej stosowanej, zjawisko wypływania minerału tłumaczy się adsorpcją środków flotacyjnych. Na powierzchni minerału tworzy się b. cienka często jednocząsteczkowa błonka, która posiada własności ciała zaadsorbowanego. Zaadsorbowany związek zależnie od swych własności, pojętych

w myśl teorii biegunowej budowy związków, posiada odpowiednią orientację w przestrzeni względem innych związków.



Rys. 37 .

Srodkami flotacyjnymi nazywamy te substancje chemiczne, które umożliwiają flotację lub służą do jej regulowania i nadawania kierunku przez nas pożądanego. Będą to :

a/ środki zbierające, powodujące powstawanie błonki źle zwilżonej i przyczyniające się do oddzielania minerału od złoża. / produkty dest. węgla, drzewa, ropy i inne/ b/ środki pianotwórcze wywołujące powstawanie odpowiednio nośnej piany /kwasy tłuszczowe lub ich sole, olej sosnowy i pewne związki organiczne/ c/ środki łączące wyżej wymienione funkcje. Poza tym środki nadające minerałom czasową zdolność pływania, środki aktywujące tj. podwyższające zdolność pływania. Są to przeważnie odpowiednie elektrolity, których działanie tłumaczymy reakcjami powierzchniowymi. Ważne jest również Ph.

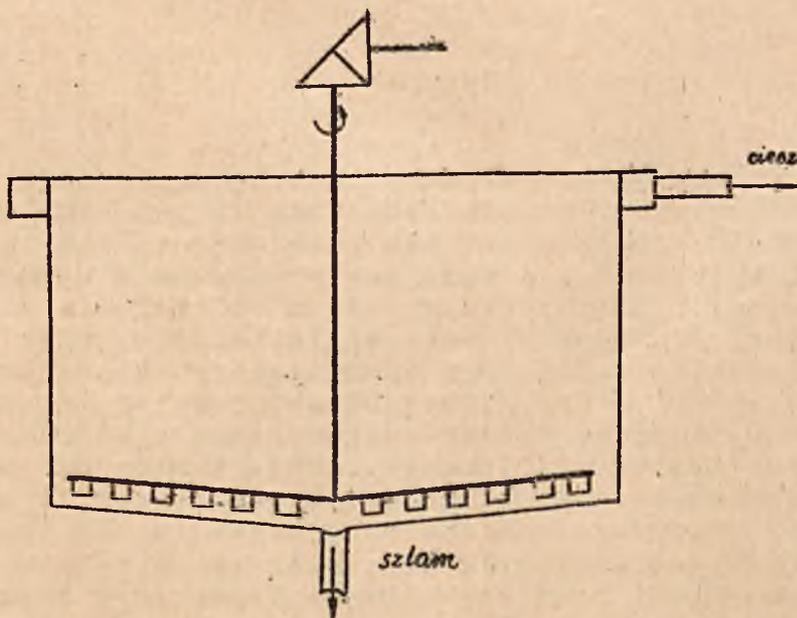
Aparatura /rys. 37,38./ składa się z młynów, sit, klasyfikatorów, właściwego aparatu-koryta, podzielonego na komory, z mieszadłami i rynną odpływową dla minera-

zu idącego z pianą. Szlam odprowadzany z aparatu idzie na osłojniki /rys. 38/ Dowi'a potem na filtry próżniowe. Ruda otrzymana jest b. drobna.

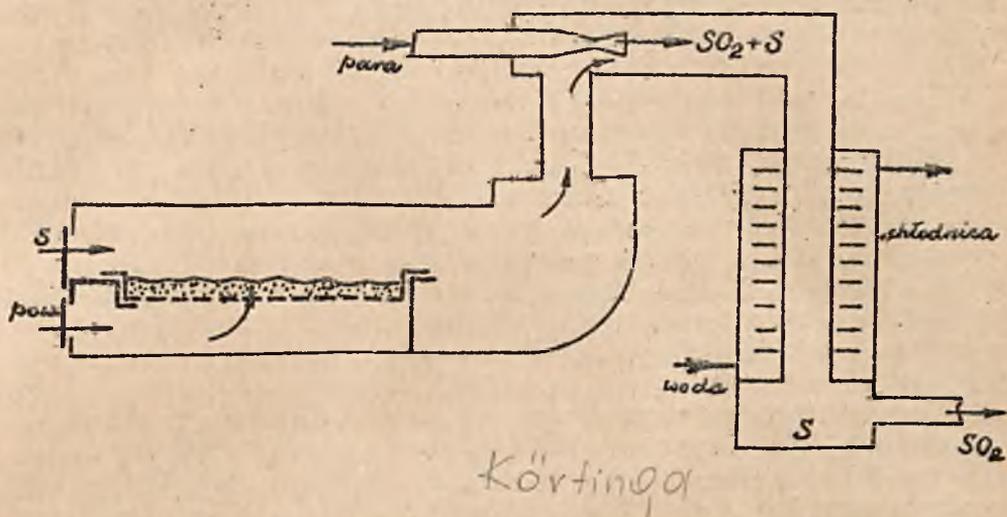
Aparatury do otrzymywania  $SO_2$  można podzielić na dwa typy:

1/ aparatury, w których powietrze zostaje przessa-  
ne przez warstwę materiału leżącą w ruszcie. Do tej gru-  
py można zaliczyć piec do grubego pirytu i aparaty  
Dwight-Lloyd a. Nie potrzeba tu specjalnych urządzeń do  
odnawiania powierzchni materiału.

2/ aparatury, w których powietrze przechodzi nad  
warstwą materiału i styka się z nim tylko na powierzch-  
ni warstwy. Do tej grupy należą piece do drobnego piry-  
tu i blendy. Konieczne jest tutaj odnawianie powierzchni,  
co odbywać się może ręcznie, lub mechanicznie. Dlatego  
podzielimy tę grupę aparatów na piece ręczne i mecha-  
niczne.



Rys. 38.



Rys. 39.

Obecnie podany będzie pobieżny opis aparatów stosowanych do wyrobu  $SO_2$ , usystematyzowanych wedle natury surowca, a zatem opiszemy piece do siarki, do pirytu grubego i drobnego, do blendy, wreszcie do prażenia w dwóch fazach.

Piece do siarki są głównie stosowane w Ameryce, u nas na małą skalę. Muszą być zabezpieczone przeciw sublimacji niespalonej siarki.

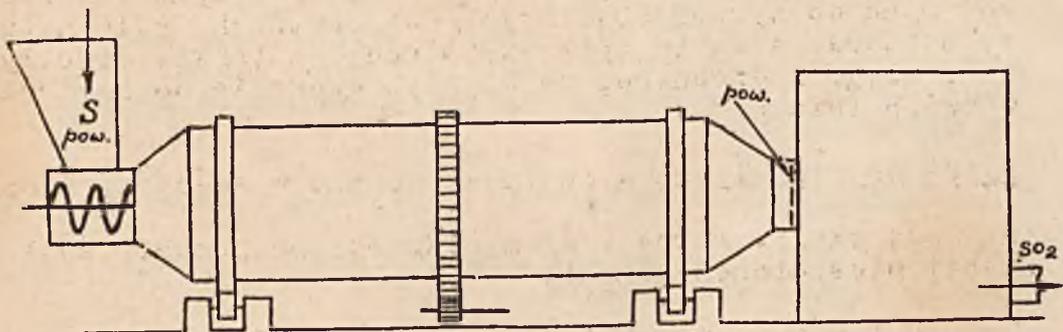
Pieć Körtiną /Rys. 39/ posiada zasysanie powietrzne przez dmuchawkę parową i przestrzeń do kondensacji przesublimowanej siarki. Jest to mały piec.

Piec obrotowy /Rys.40/ na duży przerób, posiada nieruchomą komorę do spalania przesublimowanej siarki. Inne piece podają: Lunge 1.449, Waeser 1.626.

Piece do pirytu rozróżniamy ręczne i mechaniczne, za-

leżnie od sposobu odnawiania powierzchni, poza tym do materiału grubego stosuje się piece typu pierwszego, bez odnawiania powierzchni. Materiał do nich musi być rozdrobniony i mieć ziarna o jednakowej grubości.

Piec ręczny do grubego pi-  
rytu /Rys.41/ posiada ruszt, którego rusztowiny da-  
ją się obracać dokoła osi. Podczas wypalania zajmują  
położenie /1/, przez małe szpary między nimi przecho-  
dzi powietrze, co pewien czas przekręca się je o  $45^{\circ}$ /2/,  
wypałki opadają przez powiększone szpary. Ciąg regulu-  
je się drzwiczkami. Piece stoją dwoma rzędami, dotyka-  
ją się, co zmniejsza promieniowanie ciepła. Spalanie  
winno być takie, aby: 1/ Gazy były jaknajmocniejsze.  
Mały nadmiar powietrza pożądany jest przy metodzie kon-  
taktowej i komorowej. W pierwszej równowaga przesuw-  
a się ku  $SO_3$  wobec nadmiaru  $O_2$ , w drugiej  $NO$  utlenia  
się na  $NO_2$  tlenem. Duży nadmiar wymaga dużych komór  
i ogrzewania w met. kontaktowej. Istnieje optimum nad-  
miaru. - 2/ Spalanie siarki winno być najdokładniejsze.



Rys. 40.

**P r a c a p i e c a.** Zachodzą w nim dwa procesy: spalanie i dysocjacja pirytu. Ten drugi jest niepożą- dany i występuje wtedy, gdy spalanie idzie wolno: siarka sublimuje, FeS topi się, oblewa grudki pirytu, zmniejsza powierzchnię, zalewa ruszt. Przyczyną tego jest za mały ciąg i za gruba warstwa pirytu. Spalanie winno zachodzić tylko w górnej warstwie, u dołu wypałki powinny już być oziębione. Jeśli spalanie idzie i u dołu, to będą duże straty siarki. Za duży ciąg daje zbyt rozcieńczone gazy i piryt nie chce się palić.

**R e g u l a c j a c i ą g u a/naturalnego** odbywa się za pomocą drzwiczek w piecach, oraz zasuwy przy kominie, b/ sztucznego - obrotami wentylatora.

**U r u c h o m i e n i e :** rozpala się na ruszcie ogień na węglu ułożonym na warstwie wypałek, potem sypie się piryt.

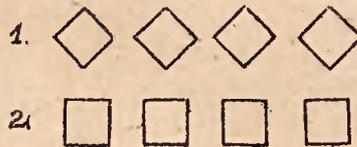
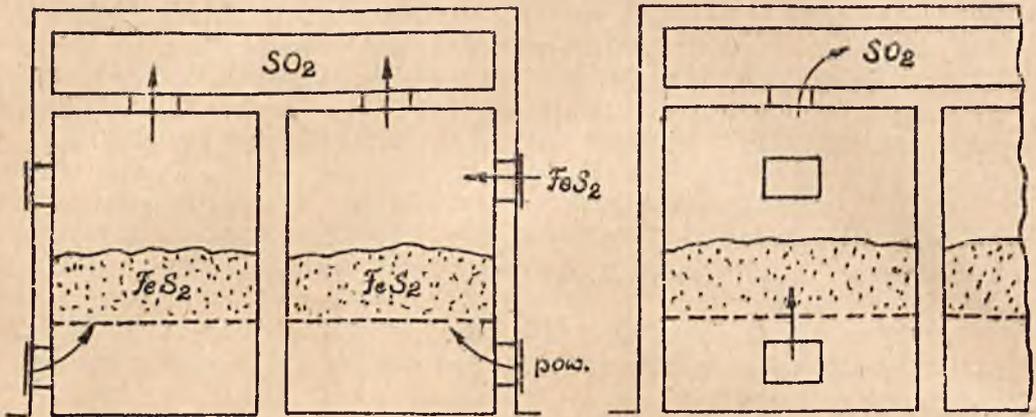
**K o n t r o l a i n a p r a w y.** Kontrola polega na analizie gazów. W razie naprawy trzeba piec zatrzymać zupełnie. Zmniejszając produkcję też trzeba część pieców zatrzymać, a nie zmieniać czasu przerobu w piecach, bo wypalanie będzie złe. Kontrolę ciągu uskutecznią się ciągomierzami, % S w wypałkach oznacza się przez prażenie z  $\text{NaHCO}_3$  i miareczkowanie.

**P i e c r ę c z n y d o d r o b n e g o p i r y t u, M a l e t r y /Rys. 42/.** Piec ten wychodzi z użycia. Piryt przesypuje się ręcznie przez otwory z góry w dół, gazy idą do góry. Powierzchnia reakcji jest mała, gazy ślizgają się tylko po niej. Temperatura na pierwszej półce wynosi ok.  $650^{\circ}$ , na dalszych wzrasta do  $750^{\circ}$ , na ostatniej spada do  $500^{\circ}$ , % S spada do ok. 1. Zwykle bywa 7 półek.

Piece mechaniczne służą do pirytu drobnego. Powierzchnię jego odnawiają urządzenia mechaniczne. Były one trudne do skonstruowania, bo części metalowe w temperaturze wypalania się niszczyły. Ważne są szczegóły takie:

**K o n s e r w a c j a g r a b i:** grabie chłodzone są powietrzem, czasem wodą, w tym ostatnim wypadku jednak tworzą się kamień kotłowy. Najlepiej, gdy chłó-

dzi się każde grabie świeżym powietrzem. Żęby na grabiach były początkowo stałe, potem wsuwane na wypadek zmiany po złamaniu. Jako materiał stosuje się żeliwo.



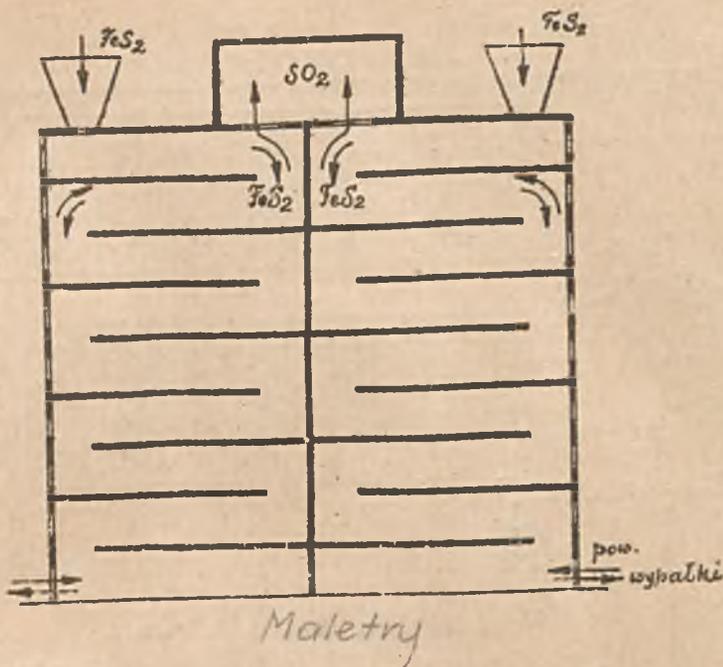
Rys. 41.

N a p r a w y powinny być łatwe. W piecach małych trzeba uskutecznić je po zatrzymaniu. W dużych niekiedy wały są tak obszerne, że można do nich wejść w czasie ruchu i naprawiać.

Z a g a d n i e n i e pyłu. W piecach mechanicznych tworzy się dużo pyłu. Piryt spada z piętra na piętro w przeciwprądzie z powietrzem i rozpyla się.

Walka z pyłem polega na 1/ Powiększeniu przekroju kanałów pionowych, 2/ Zsuwaniu pirytu zamiast zrzucania, 3/ Zamykaniu przejścia dla gazów podczas zrzucania. W dużych piecach tworzy się mniej pyłu niż w małych, bo stosuje się grubszy surowiec.

W i e l k o ś ć p i e c a. Przewaga pieców ma-



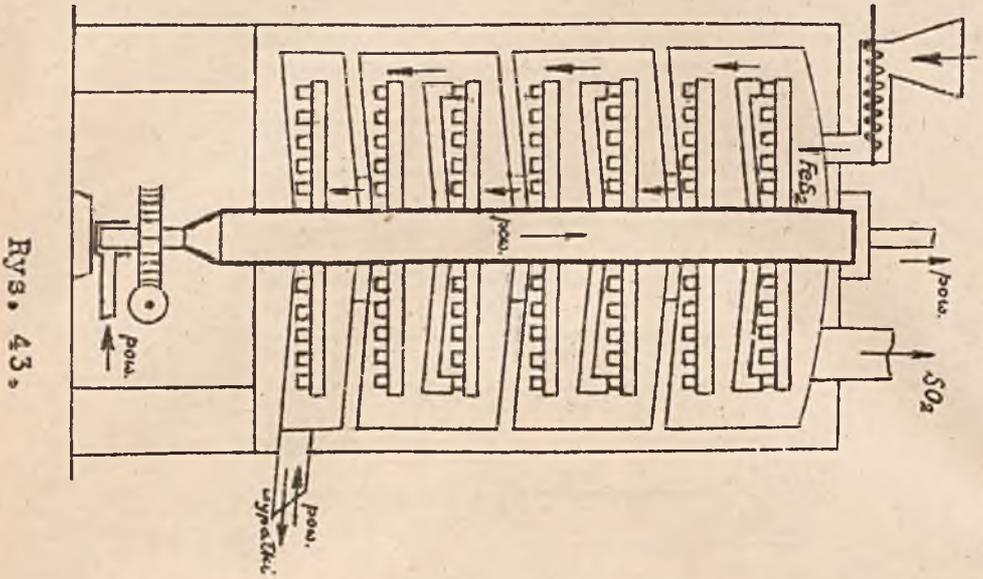
Rys. 42.

łych polega na: 1/ Możliwości wyłączenia zepsutego pieca bez wpływu na bieg fabrykacji, bowiem pieców tych jest dużo. 2/ Łatwiejszym dopasowaniu do różnych gatunków pirytu. 3/ Niższej temperaturze i mniejszym zużyciu pieca.

Przewaga pieców dużych polega na: 1/ Mniejszym promieniowaniu i stratach. 2/ Dzięki wyższej temperaturze można stosować piryt grubszy, dający mniej pyłu. 3/ Są stosunkowo mniej kosztowne w budowie i obsłudze.

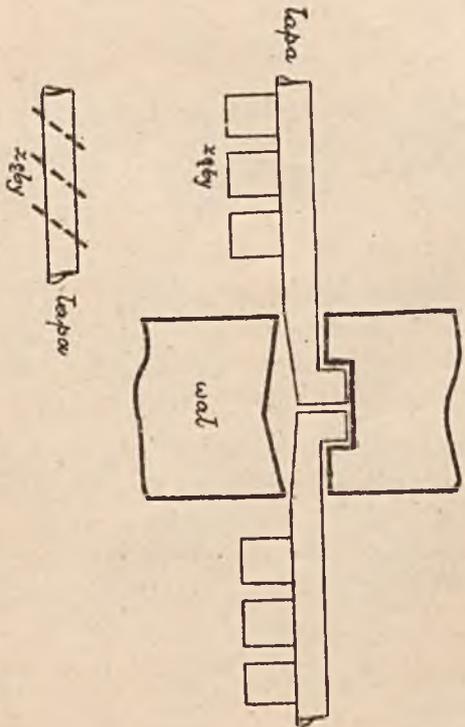
Piec Herreshof'a /Rys. 43,44/ posiada wał wewnątrz piętra. Grabie są pełne i posiadają niewymienne, stałe zęby. Powietrze chłodzi wał, czasem i łapy. Piryt przesypuje się w dół; powietrze idzie do góry. Wał obraca się bardzo wolno przy pomocy napędu ślimakowego.

Piec Wedge'a /Rys. 45/. Podobny jest do Techn.chem.nieorg.



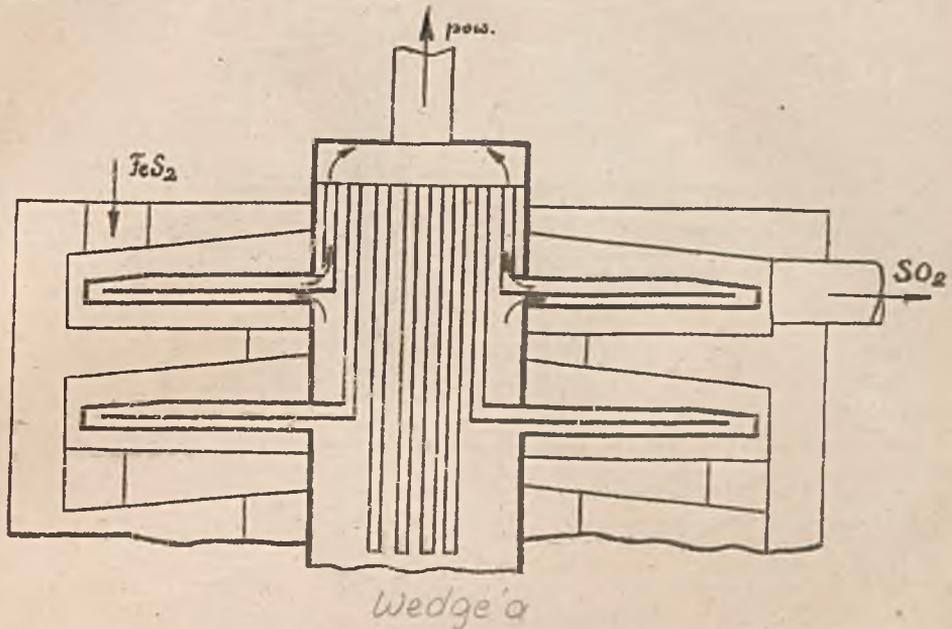
Rys. 43.

Herreshofa



Rys. 44.

Herreshof'a, lecz większy, do 20 tonn. Posiada indywidualne wprowadzenie powietrza na każde piętro, wał jest b. obszerny, można wejść doń w czasie ruchu. Łapy często chłodzi się wodą.

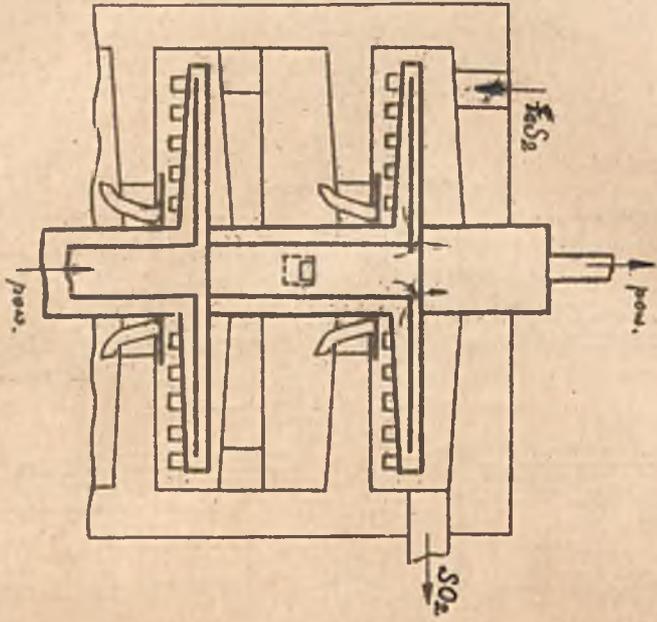


Rys. 45.

Pieć Erzröst /Rys. 46,47/ podobny do Herreshof'a, posiada równie pochyłe, po których piryt zsuwa się z piętra na piętro, co daje mniej pyłu. Przy zsuwaniu piryt nie styka się z przeciwnym prądem powietrza. Klapy zamykają kanały. Te równie obracają się razem z wałem. Chłodzenie łap odbywa się, jak na rysunku. Żęby są wymienne, wsuwane.

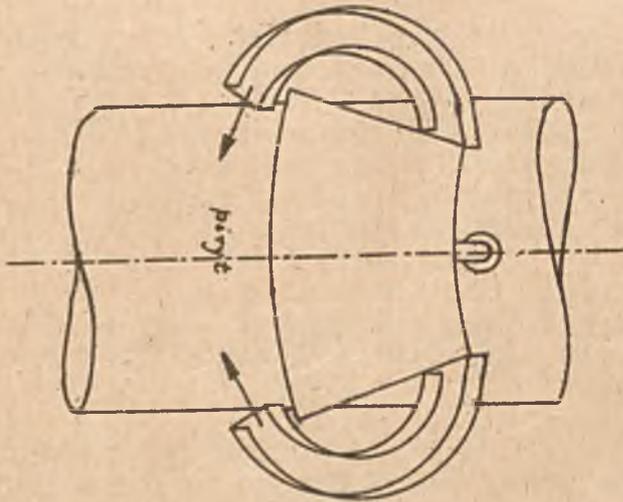
Pieć Bracq - Moritz /Rys. 48/ jest zupełnie podobnie zbudowany, łapy są chłodzone powietrzem, żęby mają stałe. Sposób chłodzenia łap ilustruje rysunek.

Pieć Lurgi, również podobny, posiada łapy chłodzone, jak Wedge'a, ale nie indywidualnie. Powietrze po kolei przechodzi przez łapy; żęby posiada wymienne. Na wierzchu pieca suszy się piryt. /Rys. 49/.

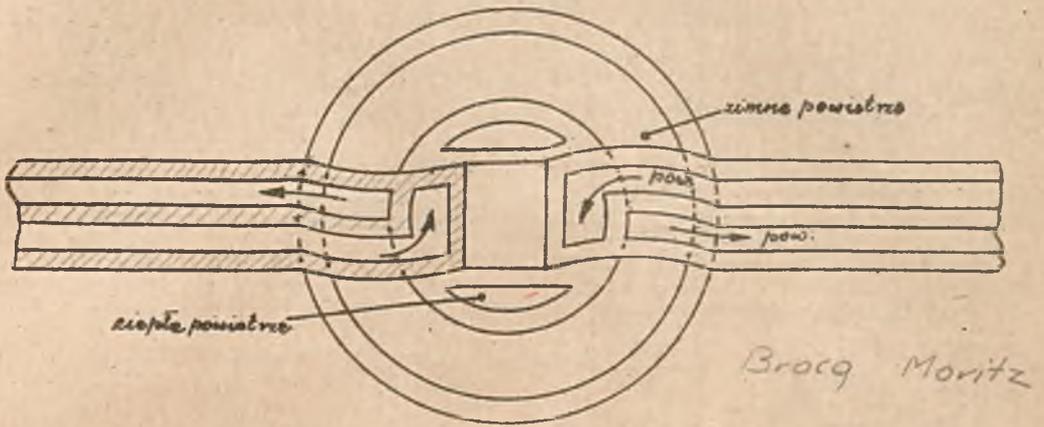


Rys. 46.

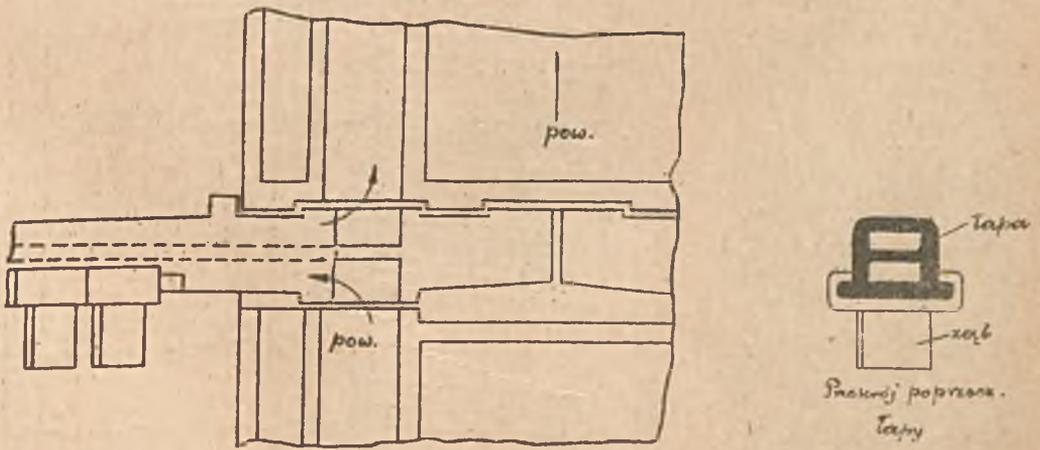
Erzrost



Rys. 47.



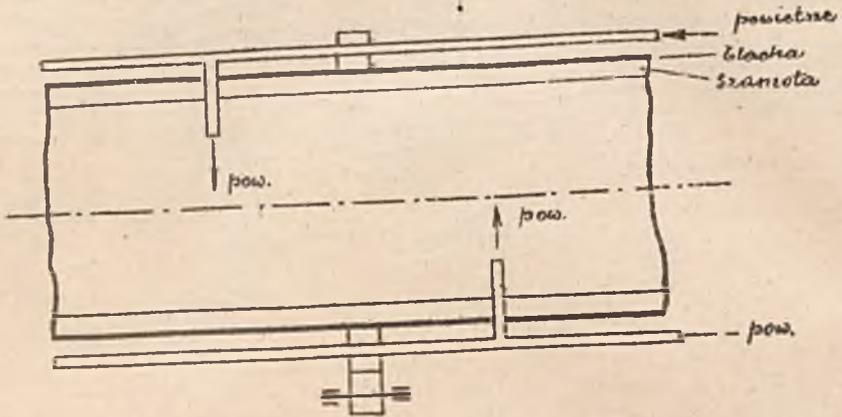
Rys. 48.



Rys. 49.

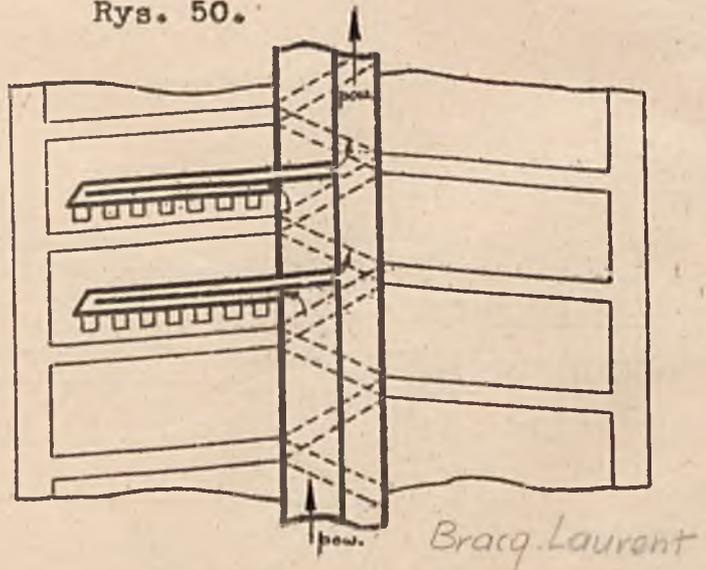
Lurgi

P i e c e o b r o t o w e. Są to walce żelazne wyłożone szamotą, o średnicy ok. 2 m., długości ok. 20m. Powietrze wprowadza się przez rury obracające się razem z piecem. Odnawianie powierzchni odbywa się lepiej, jeśli wstawiać do pieca przegrody. Koszt pieca jest niski i mało bywa napraw, ale za to duże zużycie energii. Piece te są mało rozpowszechnione. /Rys.50/.



Rys. 50.

P i e c  
B r a c q -  
L a u r e n t  
posiada ruszt  
w postaci spi-  
rali idącej z  
góry w dół pie-  
ca. Piryt nie  
przesypuje się  
z piętra na pię-  
tro, a zsuwa  
się, więc two-  
rzy się mało  
pyłu. Grabie  
przesuwają się  
tam i z powro-  
tem: idąc w dół  
zgarniają piryt,  
idąc do góry nie

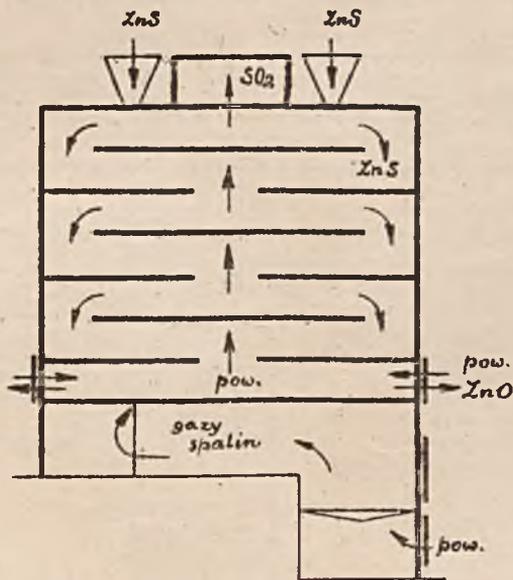


Rys. 51.

dotykają go. /Rys. 51/.

## Piece do blendy.

Początkowo prażono blendę w piecach płomiennych, wypuszczając  $\text{SO}_2$  w powietrze, używano tylko  $\text{ZnO}$ . Ze względów sanitarnych zakazano tego, więc zastosowane zostały piece podobne do parytowych, ręczne i mechaniczne. Budowa ich była trudniejsza, bo temperatura wypalania jest wyższa ze względu na rozkład  $\text{ZnSO}_4$ . W zbyt wysokiej temperaturze powstają straty cynku przez sublimację  $\text{ZnO}$  i tworzenie się związku  $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , który nie redukuje się w temp. pieca cynkowego. Szczególniej trudne były do zbudowania dobre piece mechaniczne; części metalowe szybko się niszczyły; wysoka temp. i spiekanie blendy powodowało łamanie się zębów.



*Delplace'a*

Rys. 52.

polepsza wypalanie.

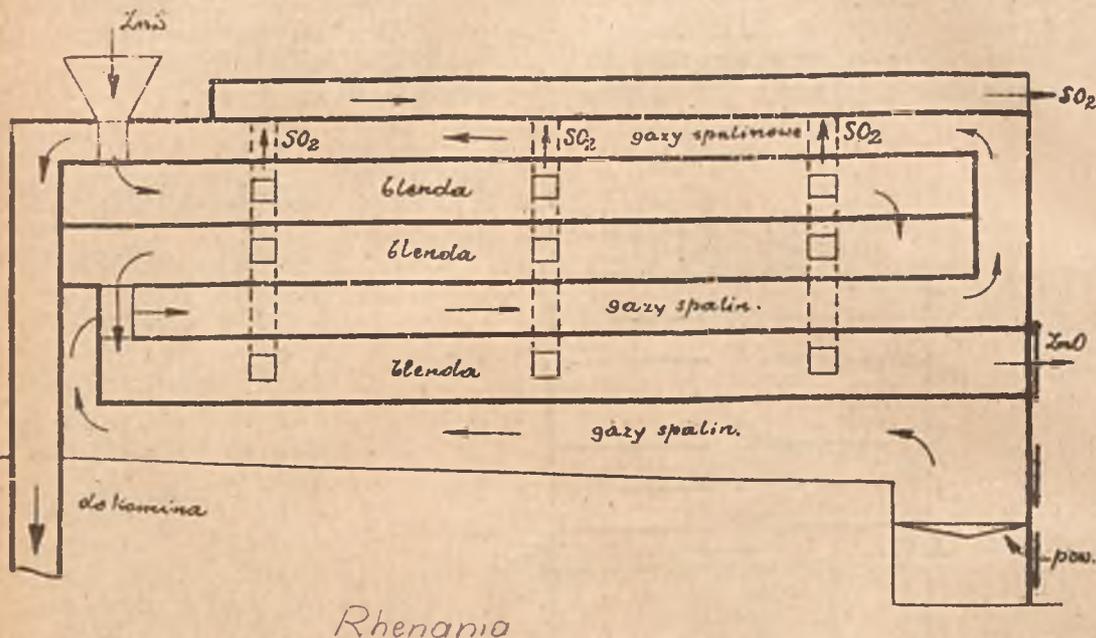
Przestrzenie martwe w muflach powinny być jaknajmniejsze, by gazy były mocne.

## Piece ręczne po-

siadają okienka do przerzucania i muflę do ogrzewania. Ogrzewać je trzeba zwłaszcza u dołu, gdzie się mało ciepła wydziela, aby możliwie usunąć siarkę. U góry temperatura jest wysoka i ogrzewanie może być o wiele słabsze, może go nawet nie być wcale. U dołu trzeba wprowadzać najlepiej powietrze ogrzane, u góry zimne. Stosowanie tych zasad skraca i

P i e c D e l p l a c e ' a /Rys. 52/, podobny do Maletry, różni się od niego tym, że posiada u spodu ogrzewanie gazami spalinowymi.

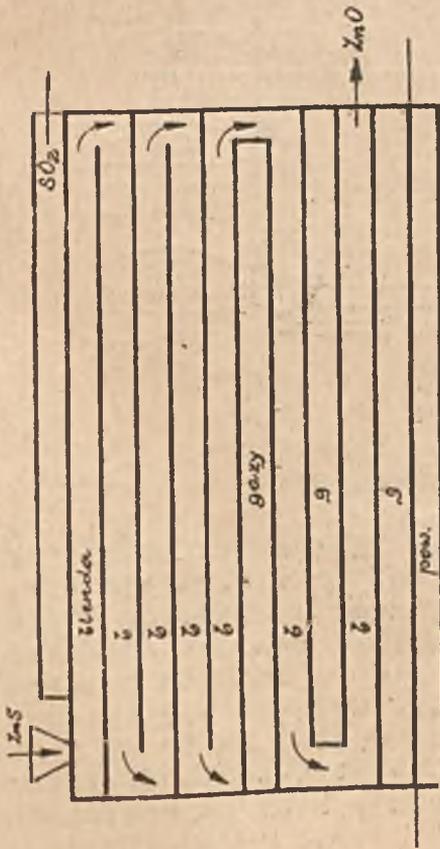
P i e c R h e n a n i a /Rys. 53/. Piec Rhenania ma muflę do blendy przedzielone muflami do gazów. Przegarnia się surowiec przez okienka. Zaletą jest indywidualność w wypalaniu, zależnie od materiału i błędów w wypalaniu, wadą kosztowna obsługa i duże zużycie paliwa.



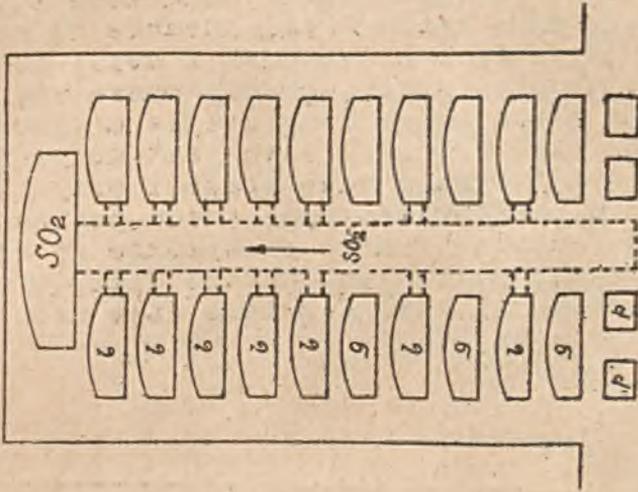
Rys. 53.

Piece mechaniczne były różnej budowy, np. istniał

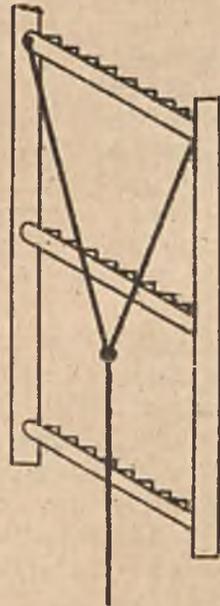
piec jednomuflowy długości 100 m. W muflę posuwały się grabie na wstędze bez końca. Podobnie konstruowano piece kilkumuflowe. Były one podobne do pieców pirytowych, z wałem i grabiami, lub z kilku wałami i grabiami, grabie podawały sobie blendę. Stosowano też piece obrotowe. Rysunki podaje Waeser: I - 720.



Rys. 54.



Rys. 55.

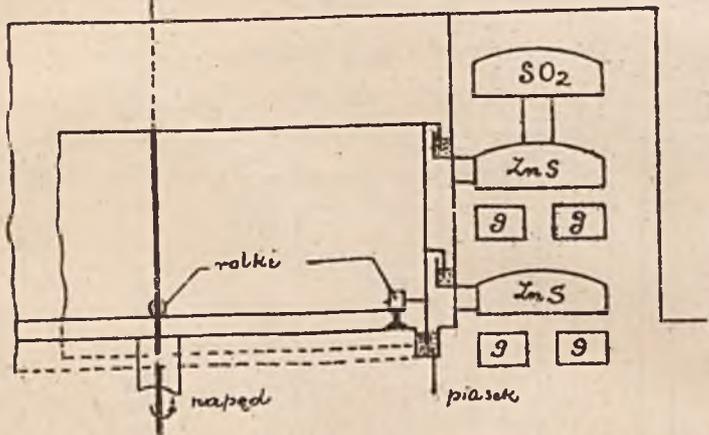


Rys. 56

Hegelera

Pieć Hegelera /Rys.54,55/ jest 7-miętrowy. Trzy dolne mufle są ogrzewane gazami ze spalania gazu generatorowego. U dołu podgrzewa się powietrze do spalania gazu generatorowego. Grable są zbudowane na wzór brony /Rys.56/ i przechodzą z mufli do mufli. Aby przejść do drugiej mufli, grable muszą się wysunąć zupełnie, zatem muszą zająć drugie tyle miejsca przed piecem, co sam piec /30 m./. Piec jest duży, zawiera 40 tonn materiału i wymaga dużo obsługi przy grabiach, które często nie chcą wchodzić do pieca, posiada duże przestrzenie szkodliwe: /mufle są wysokie ze względu na grable/. Zużycie węgla jest bardzo duże, wynosi ok. 30% wypróżnionej blendy. Piec Hegelera daje mało pyłu, obecnie wychodzi z użycia.

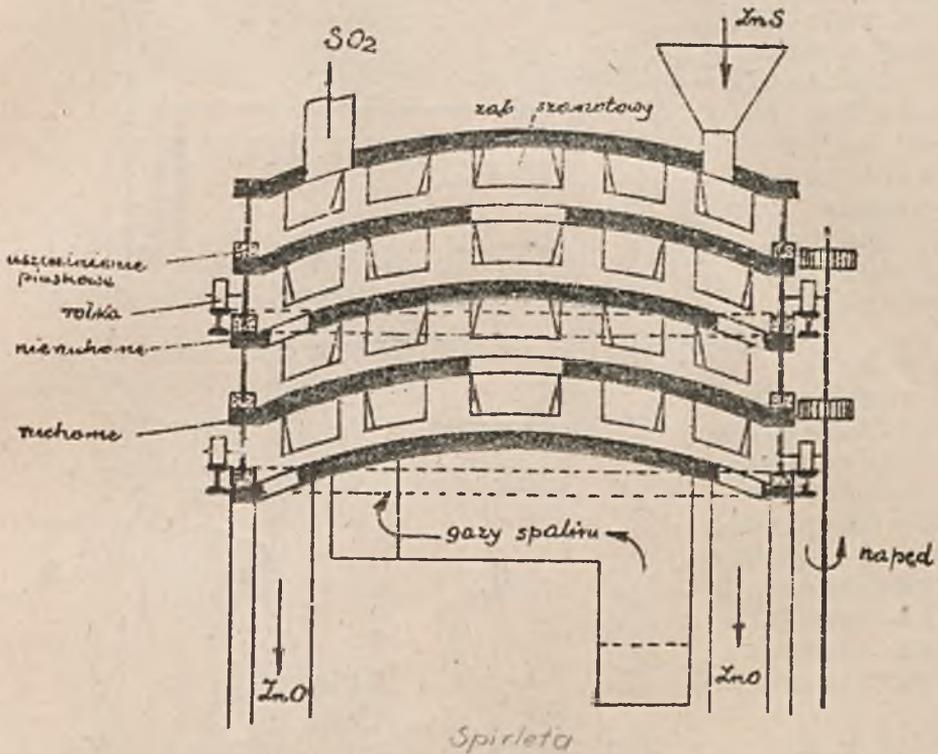
Pieć Zavelberga jest kształtu pierścieniowego. Posiada 2 mufle ogrzewane od dołu. Grable są uszczelnione piaskiem i toczą się dookoła pieca na rolkach. Piec ten jest dość mały /Rys.57/.



Rys. 57.

Pieć Spirelta /Rys.58/, okrągły, posiada kilka mufli. Dno górnej mufli jest sklepieniem dolnej. Dna te na przemian są nieruchome i obracają się. Na dolnej swej części posiadają zęby z szamoty, które w wysokich temperaturach są o wiele trwalsze od metalowych. Ruchome sklepienia toczą się na rolkach po szynach otaczających piec /Rys. 58/. Ogrzewa się tylko dolną mufłę gazami spalinowymi z węgla. Mufle są niskie i uszczelnione piaskiem. Do napraw trzeba je dźwigiem unosić do góry, co jest niewygodne. Piec daje stężone

gazy, ok. 7%  $\text{SO}_2$ , jest mały : zawiera ok. 4 tonn blendy, więc musi być stosowany w bateriach; daje dość dużo pyłu. Jest ich dużo na G. Śląsku oraz u Gieschego w Trzebinii.



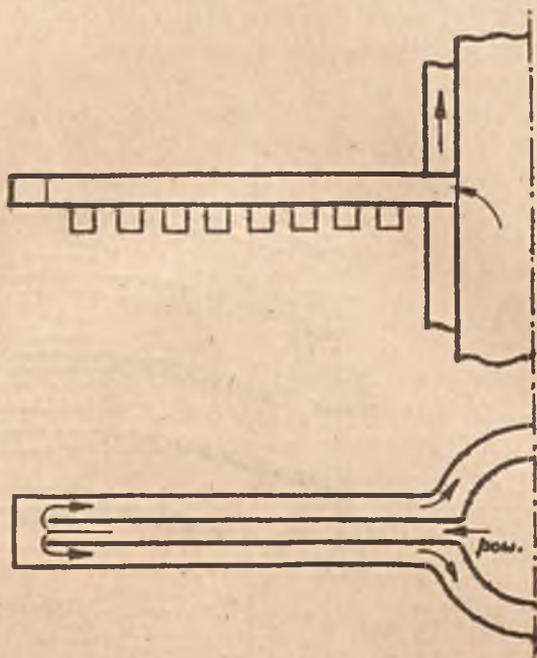
Rys. 58.

P i e c B a l z a jest 4-o mufłowy, posiada regulację dostępu powietrza na każde piętro. Powietrze może być zimne, lub podgrzewane, na górę i dół pieca. Temperatura wypalania jest niższa, niż w innych piecach, gdyż jest on specjalnie przeznaczony do otrzymywania cynku elektrolitycznego; może więc powstać  $\text{ZnSO}_4$ , ale nie  $\text{FeO} \cdot \text{ZnO}$ . Piece te są b. dobre, jest ich dużo na Śląsku /Rys. 59/.

P i e c U n i v e r s a l /Rys.60/. Posiada 3 mufle, jak Rhenania, o dnie półkolistym, po którym waha się skrobacz, odnawiający powierzchnię. Skrobacz osadzony jest na wale chłodzonym przez skrzynkę z po-

wietrzem. Zajmuje ona sporo miejsca w muflie i zmniejsza przestrzeń szkodliwą. Każda mufla może być oddzielnie chłodzona. Naprawy są tu rzadkie nie ma spiekania się ZnS, gazy są stężone, piec jest dobry.

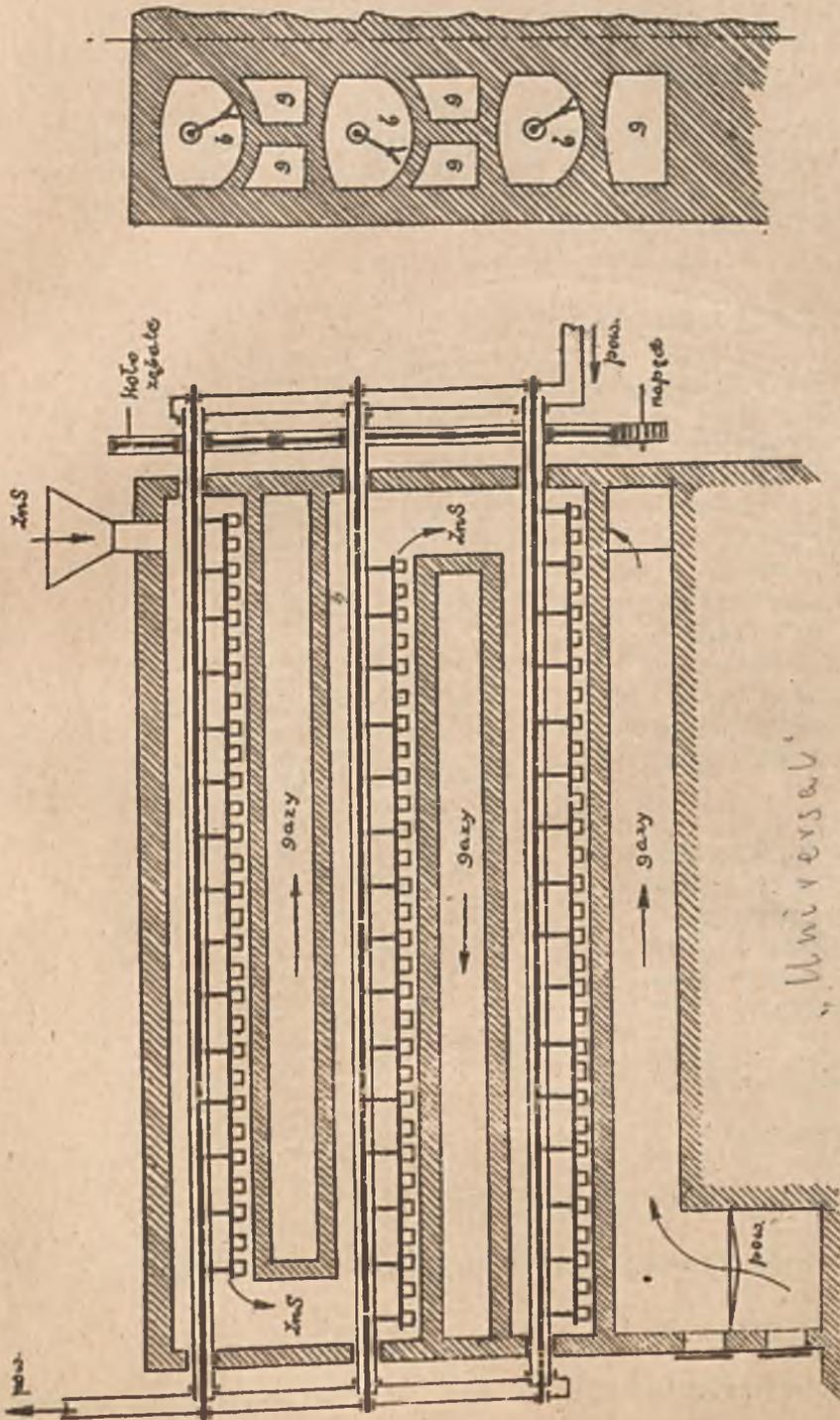
**P i e c e**  
o b r o t o w e  
nie zdały egzaminu i zostały zarzucone. Gazy są rozcieńczone i zużycie paliwa duże. Gwint wewnątrz pieca służy do przewracania ZnS.



Rys. 59.

I n n e p i e c e, np. Lurgi / grabie podają sobie blendę / albo Brauna i Segera / grabie na taśmie bez końca w piecu podobnym do Hegelera / są rzadko używane. Piec Brauna i Segera zburzono niedawno na Śląsku. Rysunki i opisy podają: Waeser I, Pascal, Pierran. Obecnie próbuje się spalać blendę w postaci pyłu w urządzeniach podobnych do spalania pyłu węglowego. Uzyskuje się w ten sposób b. dużą powierzchnię spalania i b. dobre zmieszanie blendy z powietrzem. Ale i tutaj są pewne trudności / Pył, temperatura, mat. komór /

**K a l k u l a c j a p i e c a.** Odnosi się wszystkie koszty: budowy, robocizny, napraw, paliwa, zużycia energii, ilości materiału przerobionego, na czas trwania pieca. Najdroższe są piece: Lurgi, Delplaoa, Rhenania, najtańsze: Hegelera, Universal. Trzeba brać pod uwagę i inne czynniki, np. stężenie gazów



„Universal“

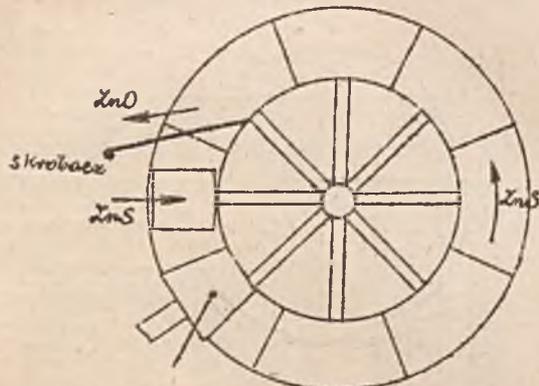
Rys. 60.

/Spirleta/, pył etc.

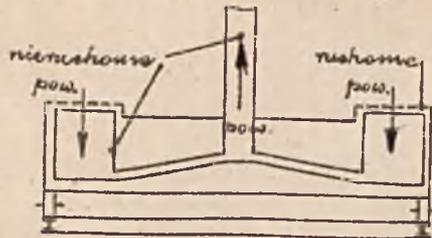
Prażenie w 2 fazach.

W pierwszej fazie wypędza się większą część siarki, w drugiej resztę, co uskutecznić znacznie trudniej. Pierwsza faza odbywa się w piecach, druga w aparatach Dwight-Lloyda.

A p a r a t  
D w i g h t - L l o y d ' a  
s y s t e m t a r c z o w y. Na pierścien rusztowy sypie się podprażoną blendę i rozżarza do czerwonego żaru. Pierścien obraca się wolno i rozżarzony materiał przechodzi nad wylotami rur ssących powietrze. Po wypaleniu się siarki nóż zdrapuje wypałki/Rys.61/.



piec do rozgrzewania blendy

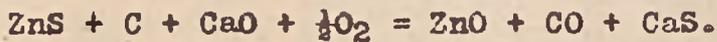


S y s t e m  
t a ś m o w y/Rys.62/.  
Podobny jest do paleniska łańcuchowego, zasada działania jest taka sama, jak w systemie tarczowym.

Praca na ZnO i CaS

polega na reakcji:

Rys. 61.

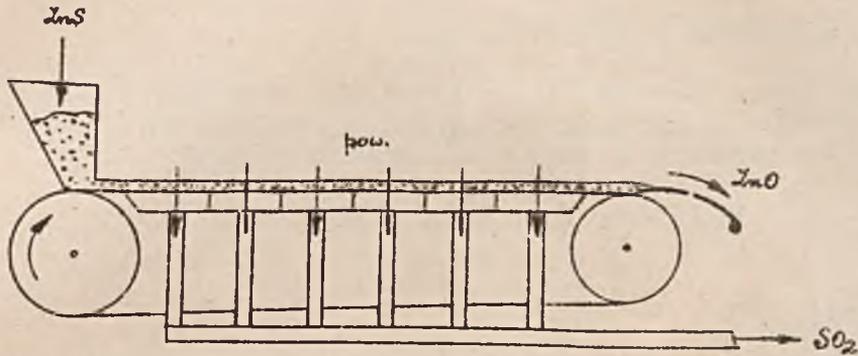


Proces ten prowadzi się w piecach obrotowych.

Prażenie galeny.

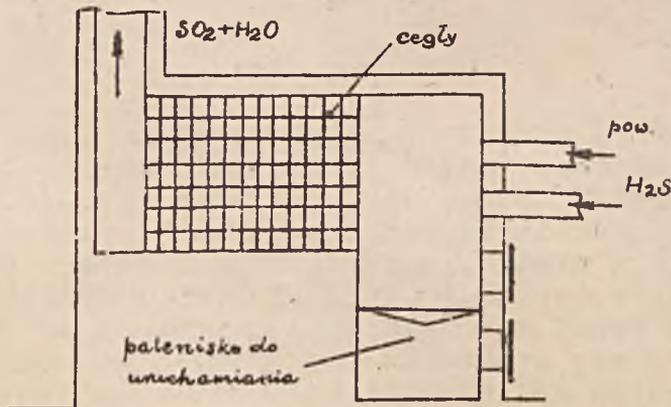
Galenę przerabia się na SO<sub>2</sub> w Strzybnicy. W pierw-

szej fazie praży się w małych piecach z ruchomym rusztem, przy czym zachodzi reakcja utleniania  $PbS$  na  $PbSO_4$ .



Rys. 62.

Drugą fazę przeprowadza się w konwertorach Huntington'a-Heberlein'a /patrz metalurgia ołowiu/, lub w aparatach Dwight-Lloyd'a.



Rys. 63.

$SO_2$  z gipsu otrzymywano w fabryce Bayer'a w Leverkusen razem z cementem portlandzkim. Reakcja zachodziła w piecu obrotowym, stosowano anhydryt, lub gips bezwodny, odpadkowy od syntez organicznych,

gdyż odwadnianie w samym piecu napotykało na trudności. Ważna jest ilość węgla: jeśli jest go za mało, pozostaje  $\text{CaSO}_4$ , jeśli za dużo, powstaje  $\text{CaS}$ . Temperatura wypalania jest wyższa niż przy stosowaniu  $\text{CaCO}_3$ , gatunek cementu jest niezbyt dobry. Zawartość  $\text{SO}_2$  w gazach dochodzi do 7%, powstaje dużo pyłu.

### $\text{SO}_2$ z siarkowodoru /Rys.63.64/.

$\text{H}_2\text{S}$  spala się na  $\text{SO}_2$  w komorach z kratą ceglana, lub w dużych palnikach leżących, opartych na zasadzie palnika Bunsena.  $\text{H}_2\text{S}$  spala się wedle wzoru:



i powstaje woda. Gazy odwadniają się w wieży Glovera; w syst. kontaktowym trzeba je suszyć.

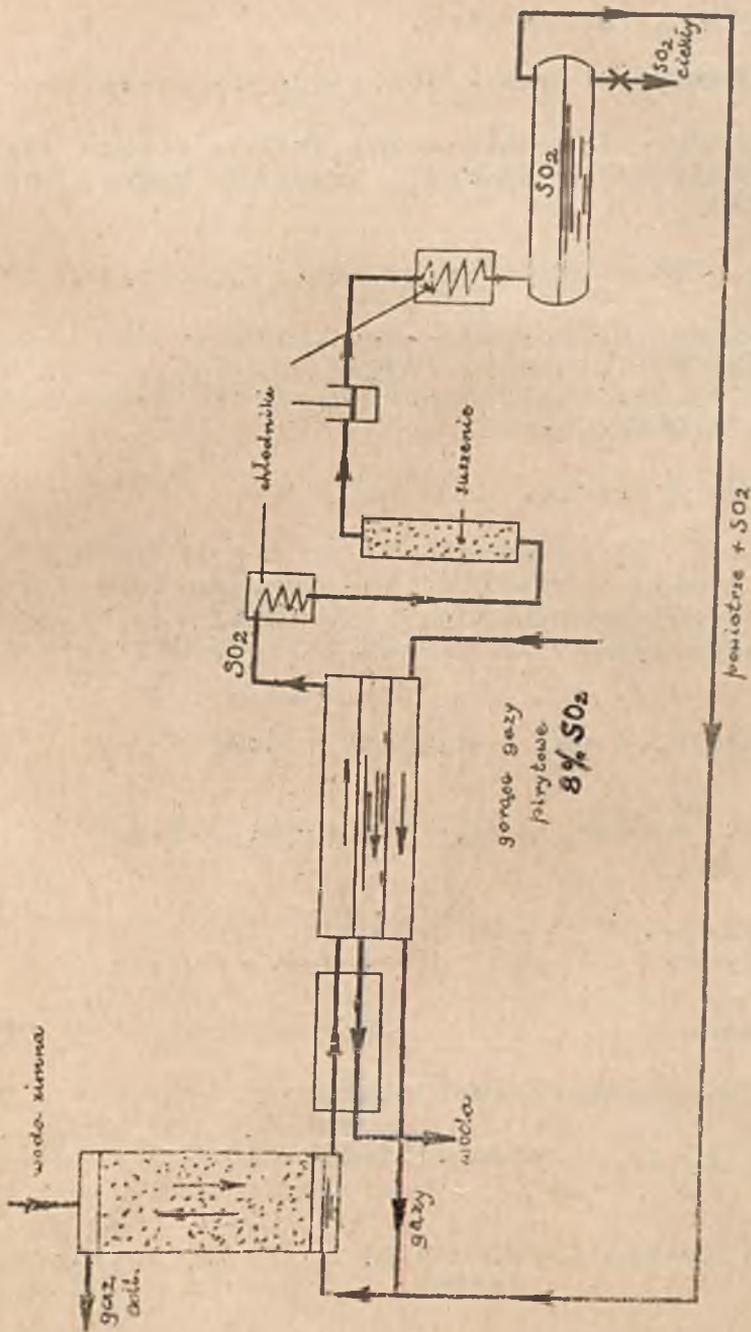


Otrzymywa-  
nie ciekłe-

go  $\text{SO}_2$  met.  
Hänscha-

Rys. 64.

-Schrödera /Rys.65/. polega na rozpuszczalności  $\text{SO}_2$  w wodzie: dużej na zimno, małej na gorąco, wobec małej rozpuszczalności  $\text{N}_2$  i  $\text{O}_2$ . Gazy parytowe podgrzewają roztwór  $\text{SO}_2$  uwalniając zeń  $\text{SO}_2$  gazowy i przechodzą do absorpcji w wieży zraszanej wodą. Roztwór  $\text{SO}_2$  podgrzewa się w przeciwnym kierunku wodą ciepłą, z której wypędzono  $\text{SO}_2$  i w panwi zagrzewa się, tracąc  $\text{SO}_2$ .  $\text{SO}_2$  chłodzi się, suszy i skrapla pod ciśnieniem. Gazy nieskroplone z resztą  $\text{SO}_2$  wracają do wieży. Jest tu też dobre wyzyskanie ciepła.  $\text{SO}_2$  ciekły ładuje się do butli żeliwnych, ciśnienie w normalnej temperaturze wynosi 6 atm.  $\text{SO}_2$  stosuje się do oziębiarek /wypierany przez  $\text{NH}_3$ /, w papierniach, do bielienia soku buracza-



Rys. 65.

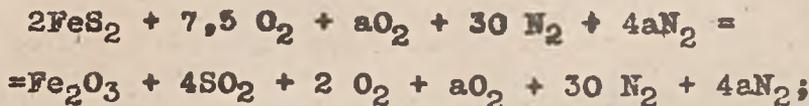


$$\begin{array}{lcl} \text{Ilość } O_2: & 0,5 + a = \frac{0,9}{9,5} & \cdot 100\% = 9,5\% \\ \text{" } N_2 & 6 + 4a = \frac{7,6}{9,5} & \cdot 100\% = 80,0\% \end{array}$$

Z 1 mola S powstaje 9,5 moli gazów, albo  $9,5 \cdot 22,4$  litrów = 212,8 litr.

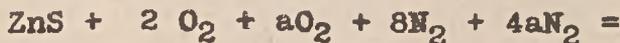
$$\text{Z 1 kg. S powstaje } 212,8 \cdot \frac{1000}{32} = 6635 \text{ litr.}$$

Przykład 15. Skład gazów z pirytu: opieramy się na równaniu:



przy czym  $a = \text{ok. } 6,4\%$  gazów kominowych. Gaz zawiera ok.  $7,5\%$   $SO_2$ , z 1 kg. siarki otrzymuje się ok. 8100 litrów gazu.

Przykład 16: Skład gazów z blendy:

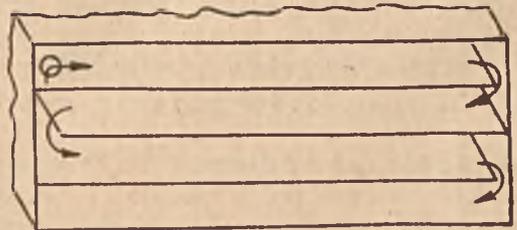
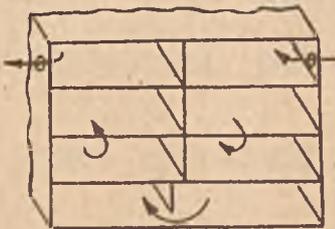
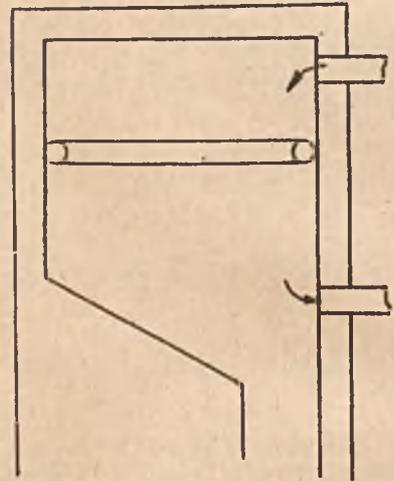
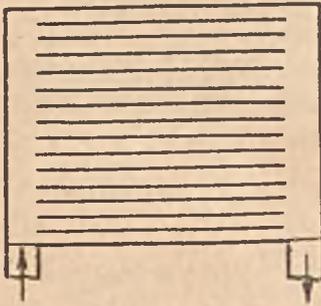
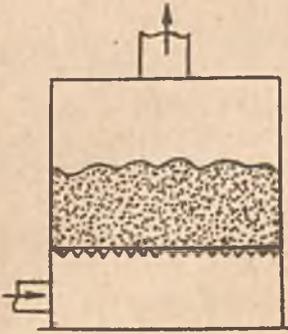


Ilość gazów z 1 kg. S : ok. 9000 litr., gaz zawiera  $7,5\%$   $SO_2$ , zwykle mniej.

U w a g a: Obliczenia powyższe wykonano pod założeniem, że  $SO_3$  w piecu się nie tworzy, co w przybliżeniu odpowiada rzeczywistości. Gdy uwzględnić  $\%$   $SO_3$ , należy odpowiednio zmienić równania.

Zagadnienie pyłowe. W piecach do  $FeS_2$  i  $ZnS$  tworzy

się dużo pyłu, który musi być usunięty, bo zanieczyszcza kwas gloverowy, a w metodzie kontaktowej zatruwa kontakt. Pył bywa dwojaki: 1/ Czastki materiału wypalo-



Rys. 66.

nego /siarczki, tlenki, złoże/, 2/ Skondensowane pary ciał stałych, np.  $As_4O_6$ , S,  $SO_3$  zw. Se, lub ciekłych np.  $H_2SO_4$ . Z tych ostatnich  $As_4O_6$  jest najbardziej szkodliwy, bowiem prężność jego pary znacznie zmienia się z temperaturą /1000 - 0,0001 mm. Hg, 444°-222mm.Hg/, w miarę oziębiania się bardzo dużo się go strąca, ma on duży ciężar cząsteczkowy i na wagę jest go dużo / 1000 - 0,003 gr/m<sup>3</sup>, 444° - 2603 gr/ m<sup>3</sup>/. Poza tym strąca się bardzo rozdrobniony i trudno osiada; często osiada na pyłe siarki i z nim wędruje, wtedy jest bardzo trudny do strącenia.

W i e l k o ś ć c z ą s t ę k p y ł u jest bardzo różna. Cząstki o średnicy większej od  $10^{-3}$  cm. spadają ruchem przyspieszonym, między  $10^{-3}$  a  $10^{-5}$  cm. spadają mniej więcej jednostajnie, niżej  $10^{-5}$  cm. nie spadają wcale i wykonywują ruch Browna. Siła utrzymująca cząstki w zawieszeniu jest tym większa, im szybszy jest przepływ gazu. Osiadanie pyłu jest ułatwione przy zmianie kierunku przepływu, zmniejszeniu szybkości i uderzeniu o przeszkody. Na tym polega konstrukcja komór pyłowych.

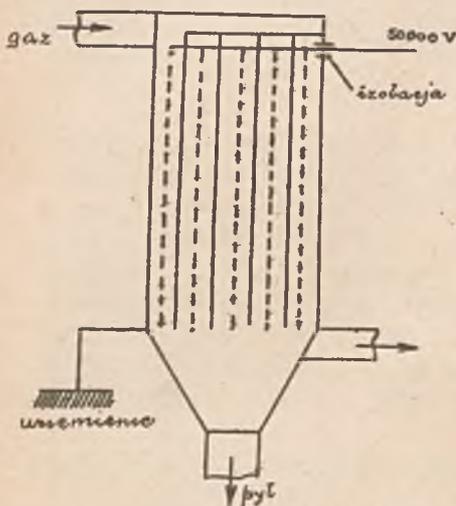
Komory pyłowe /Rys. 66/ wydłużają drogę gazu, zwalnia-

ją przepływ, zmieniają kierunek. Daje się w nich przegrody, blachy, albo łańcuchy, z których pył się strząsa, czasem wypełnienie z wpałków lub kwarcytu. Oddzielają się dobrze tylko cząstki grubsze.

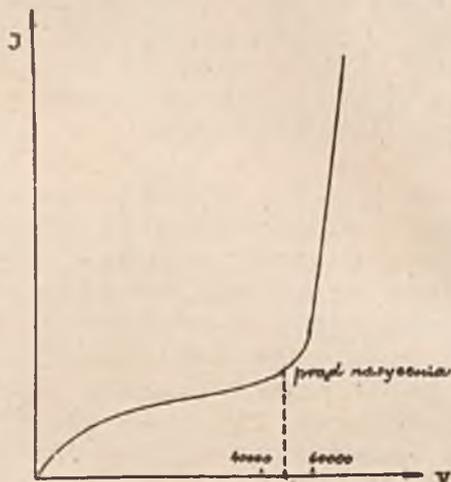
Odpylanie elektrostatyczne Cottrell'a-Möller'a /Rys.67/.

Zasadą jest prowadzenie gazów między elektrodami, z których jedna jest uziemiona, a druga naładowana do wysokiego napięcia /50.000 Volt/. Stosujemy specjalnie napięcie do 60.000 Volt, bowiem przy tym woltażu osiąga się "prąd nasycenia", po przekroczeniu tej granicy napięcie wzrasta zbędnie amperaż /jak to widać z wykresu 68/. Przetwornica dostarcza prądu stałego. Zawiesziny są zawsze naładowane elektrycznie, lub osiadają na jonach wytworzonych przez wysokie napięcie i wędrują wraz z nimi do elektrod, na których osiadają i mogą być otrząsane. W odpylaczu Cottrell'a mamy na przemian wiszące siatki i druty, między którymi panuje wysoka różnica potencjałów. Oczyszczenie jest b. dobre, energii zużywa się mało: przy oczyszczeniu 98% i 1000 m<sup>3</sup>/godz. zu-

żywa się 4 KW. Jeżeli chodzi o całkowite usunięcie arsenu, trzeba gazy gorące oziębic, zraszając je rozc.  $H_2SO_4 : As_4O_6$  kondensuje się i może być tak dalece usunięty, że nie wykryje się go próbą Marscha. Aparat Cottrell a stoi tu za chłodnikiem.



Rys. 67.



Rys. 68.

Oczyszczanie chemiczne stosuje się tylko w metodzie kontaktowej. Płuczki z  $H_2SO_4$  wmywają arsen.

Analiza gazów. Oznaczanie  $SO_2$  odbywa się przez pochłanianie w roztworze  $J_2$  do odbarwienia /próba Reicha/, suma  $SO_2$  i  $SO_3$  przez absorpcję w 0,1 N NaOH wobec fenolftaleiny, tlen w aparacie Orsata lub w pyrogallolu/biureta Bunte go/, albo przy pomocy fosforu. Zawartość  $SO_3$  dochodzi niekiedy do 25%, tworzy się on z  $SO_2$  i  $O_2$  na wypałkach jako na kontaktach.

METODA KOMOROWA.

Podstawy chemiczne:  $\text{SO}_2$  utlenia się do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wobec tlenu, wody i tlenków azotu jako katalizatorów. Rozpatrzyny zachodzące tu reakcje szczegółowo.

**R e a k c j e t l e n k ó w a z o t u:** W procesie komorowym odgrywają rolę tlenki następujące:  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , ten ostatni powstaje tylko w warunkach nienormalnych, przez redukcję innych tlenków i wytwarza w ten sposób straty azotu /dalej nie reaguje/.

$\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$ : pierwszy utlenia się przez zetknięcie się z  $\text{O}_2$  na drugi. Utlenianie to nie przebiega przez  $\text{N}_2\text{O}_3$ , a bezpośrednio:



Wyżej  $500^\circ$  równowaga przesuwana się całkowicie na lewo, w normalnej temperaturze na prawo. Szybkość jej jest duża i maleje ze wzrostem temperatury. Zwiększyć

ją można przez zwiększenie stężenia np. absorbując gazy w gelu  $\text{SiO}_2$ , który działa typowo jako ciało zwiększające stężenie substratów /przykład na kontakt 1-go rodzaju/. Suchy  $\text{NO}$  nie reaguje z  $\text{SO}_2$ , wilgotny redukuje się:

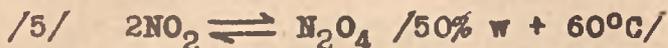


W atmosferze utleniającej /nadmiar  $\text{O}_2$ / i wobec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reakcja ta nie przebiega. Inne reakcje  $\text{NO}$ :

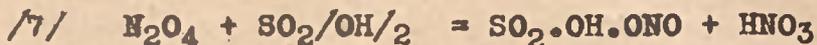
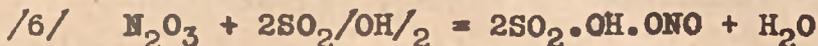


równowaga jest przesunięta na korzyść  $\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$  / w warunkach komorowych mamy ok. 1%  $\text{N}_2\text{O}_3$ /. Wobec tego zawsze  $\text{NO}$  na powietrzu wytwarza nieco  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Równowaga

ustala się bardzo szybko. Jednocześnie mogła by przebiegać reakcja:



W praktyce bierze górę reakcja /4/, bowiem z dwóch możliwych przebiegów: /6/ i /7/, zachodzi tylko /6/, tj.  $\text{HNO}_3$  nie powstaje:



**K w a s   n i t r o z y l o - s i a r k o w y .**  
Jest to ciało stałe krystaliczne o wzorze:  $\text{SO}_2\text{OHONO}$ , doskonale rozpuszcza się w  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Roztwory te /"nitroza"/ są trwałe, nawet dają się destylować bez rozkładu. Trwałość ich jest tym mniejsza, im wyższa temperatura. Rozcieńczenie bardzo silnie wpływa na rozpad wedle wzorów:



D a l e j:  $\text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO}_2$ . Jeśli wody jest więcej, to reakcja przebiega wedle wzoru:



Istnieje pewna prężność rozkładowa dla  $\text{SO}_2\text{OHONO}$  wobec  $\text{N}_2\text{O}_3$ , zależy ona od temperatury i stężenia  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Zależnie od stosunku  $\text{SO}_2 : \text{O}_2$  kwas nitrozylu-siarkowy może się tworzyć, lub redukować:



Temperatura ma tutaj ogromny wpływ, np. w granicach  $100^\circ$  reakcja może zmienić kierunek na przeciwny.

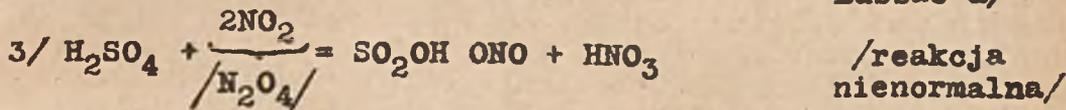
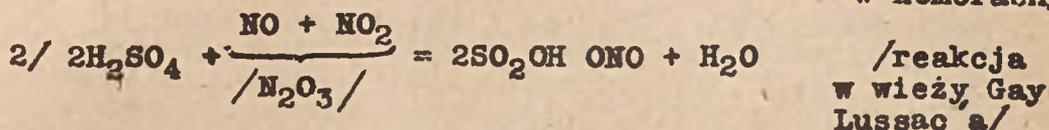
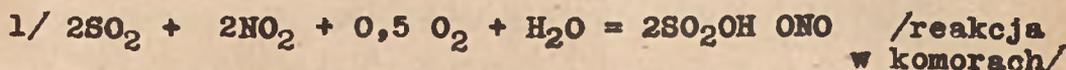
**I n n e   k w a s y .** Pewne znaczenie wedle Ras-

chig a ma kwas niebieski, nitrozi - sulfonowy:

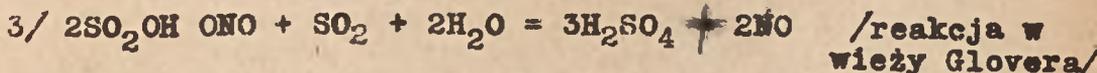
$\text{SO}_2\text{OH NOH}$ , powstaje on przez redukcję kwasu nitrozylo-siarkowego.

Teoria procesu komorowego według Lunge go.

Powstawanie kwasu nitrozylo-siarkowego:



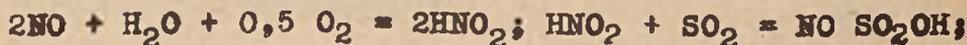
Powstawanie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



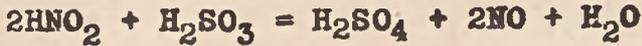
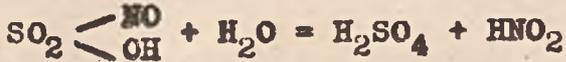
Zarzucal tej teorii Raschig reagowanie zbyt wielu czasteczek na raz. Lunge modyfikowal ja wtedy, przyjmujac powstawanie produktow posrednich:



Teoria Raschiga przewiduje tworzenie sie przejsciowo  $\text{HNO}_2$ :



Ta teoria nie bardzo zgadza się z rzeczywistością; opieramy się na teorii Lunge go. Trzeba brać również pod uwagę możliwość zachodzenia reakcji:



### Aparatura.

Komory ołowiane. Gazy ze spalania surowców posiadają

objętość 6000-8000 l. / $^{\circ}\text{C}$ / na 1 kg. siarki. Reakcja zachodzi na powierzchni fazy ciekłej i gazowej i jest dość wolna, więc objętość komór musi być znaczna. Zawartość wilgoci i wyższa temperatura wpływają na jeszcze większą objętość gazów. Na 1 kg. spalonej siarki w ciągu 24 godzin objętość komór wynosi ok. 1,2 m<sup>3</sup>, w systemach intensywnych znacznie mniej. Wydajność kwasu na 1 mtr<sup>2</sup> komory i dobę: od 3 kg. do 21 /Mills-Packard/ w systemach walcowych około 300 kg. Powierzchnia zatknięcia jest mała, starano się ją zwiększyć przez wypęknienia komór, co jednak jako niedogodne, zostało zaniechane.

**M a t e r i a ł n a k o m o r y .** Stosuje się czysty miękki ołów 3 mm. grubości, spawany w płomieniu spalanego wodoru, który często otrzymuje się z aparatów Kippa z ołowiu, albo z bomb. Klosz ołowiany wisi na rusztowaniu nad miską z ołowiu /Rys.69/, tworzy się u dołu zamknięcie hydrauliczne kwasem. Miska opiera się na rusztowaniu żelaznym, betonowym lub drewnianym. Unika się izolacji cieplnej. Pod komorą jest przestrzeń wolna do napraw.



**W y m i a r y**  
k o m ó r . Dawne komory były płaskie i długie /30 x 8 m., wysokości ok. 5 m. /, dzisiaj

Rys. 69.

buduje się wąskie, a wyso-

kie, dla lepszego chłodzenia.

**T r w a ł o ś ć k o m ó r :** dawne wytrzymały kilkanaście lat, intensywne znacznie mniej, nowe intensywne są trwalsze, bo są dobrze chłodzone.

**A r m a t u r a k o m ó r .**

Spuszczanie kwasu /Rys. 70,71,72 / . Sposób prymitywny: rurka z korkiem kauczukowym, który się wyciąga ręką. Inne sposoby na rysunku; stosuje się też automaty z pływakiem.

Stoły kwasowe /Rys. 73/ przyłączone są do ścian komory na wysokości ok. 1 m. nad podłogą. Kwas z korytka wewnątrz komory przepływa na zewnątrz do cylindra, gdzie mierzy się jego temperaturę i gęstość.

Mierzenie poziomu kwasu odbywa się przy pomocy miarek z miedzi lub srebra.

Mierzenie temperatury: stosuje się termometry wpuszczane w ściany komory.

Mierzenie ciągu: przy pomocy ciągomierzy z lekką cieczą na małe różnice ciśnień. /Rys. 74/.

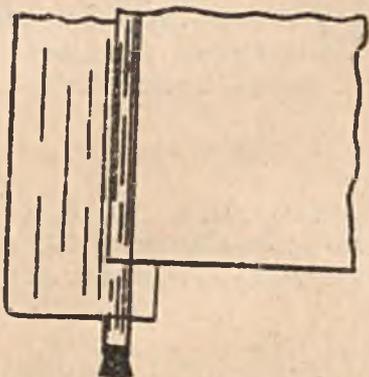
Komunikacja komór odbywa się przez szerokie rury ołowiane o średnicy ok. 1 m., wyjście znajduje się u góry, wejście u dołu.

Szkła obserwacyjne umieszczone są po dwa w przeciwnych ściankach komory, pozwalają obserwować barwę gazów. Umocowane są kitem z PbO.

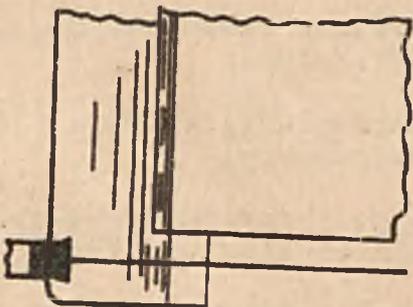
Doprowadzanie tlenków azotu odbywa się rozmaicie. Dawniej ogrzewano saletrę z  $H_2SO_4$  w miskach umieszczonych w kanałach pieca pirytowego i tlenki azotu kierowano do komór. To miało swą wadę: gdy spalanie źle przebiegało, wydzielanie się tlenków azotu też doznawało zakłóceń /malało/, a właśnie w tych wypadkach powinno być powiększone. Wprowadzano też  $HNO_3$  do komór kaskadowo. To było złe ze względu na dostawanie się  $HNO_3$  na dno i niszczenie ołowiu. Te systemy zarzucono. Zarzucono też wprowadzanie  $NaNO_3$  lub  $HNO_3$  na wieżę Glovera, obeo-

Różne sposoby usuwania kwasu siarkowego z komór

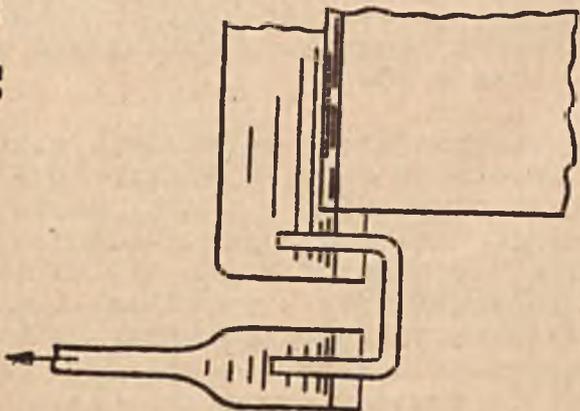
/ do str. 187 /.



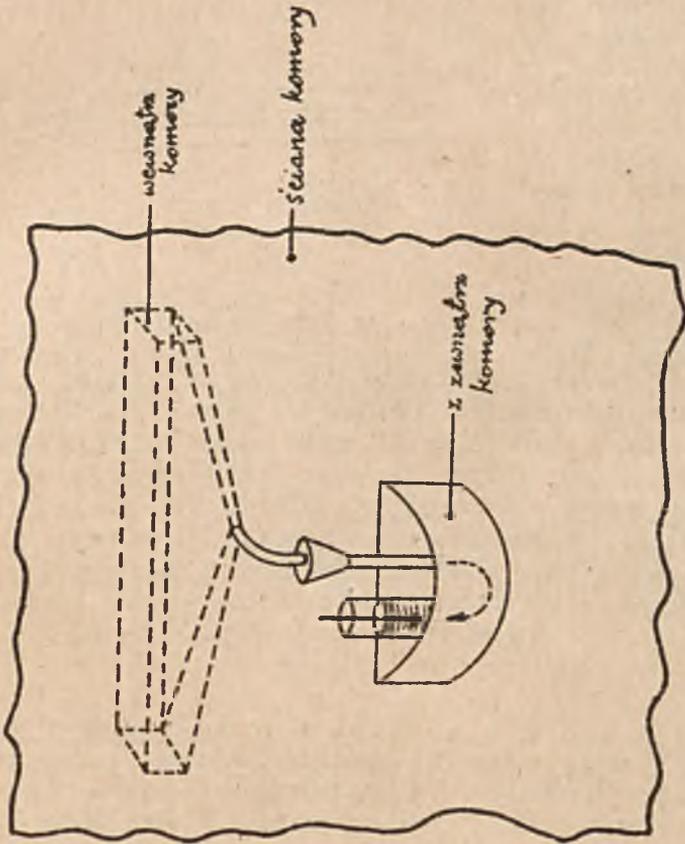
Rys. 70.



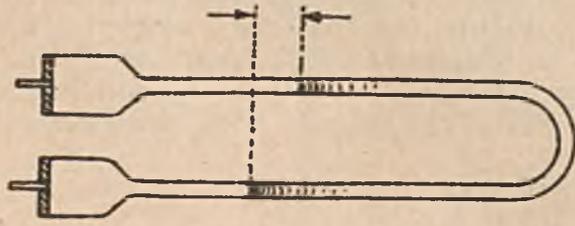
Rys. 71.



Rys. 72.



Rys. 73.



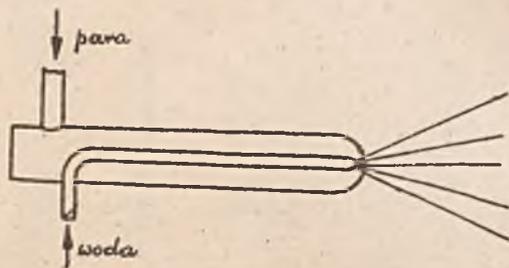
Rys. 74.

nie wprowadza się tlenki jako takie, wprost do wnętrza komór rurą kamionkową. Wytwarza się je w aparacie Frank'a - Caro z  $\text{NH}_3$ . Gazy idą zeń rurą żeliwną, potem kamionkową. Musi być stosowany wentyl przepuszczający gazy tylko w jedną stronę, aby cofające się gazy z  $\text{SO}_2$  nie zatrwały kontaktu. Wejście gazów znajduje się dość wysoko, by  $\text{HNO}_3$  skroplony mógł wyparować.

Doprowadzanie wody odbywa się wprost do komór jako 1/ Parę, 2/ Wodę ciekłą, 3/ rozcieńczony odpadkowy  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Na początku procesu trzeba wody dodawać mniej, niż dalej, bo dochodzi dużo pary wodnej z pieca i z wieży Glovera.

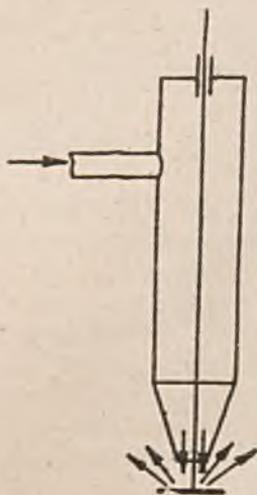
Szczególnie dużo wody wchodzi ze spalania  $\text{H}_2\text{S}$ . Para

ma zaletę dobrego mieszania się z gazami, a wadę wprowadzania ciepła parowania / syst. intensywny wymaga chłodzenia/. Dlatego do systemów intensywnych używa się wody ciekłej. Rozpyla się wodę rozpylaczami, albo przy pomocy pary /forsunką/, /Rys. 75/, wtedy zasilanie jest mieszane, parowo-wodne /ok. 30% pary/, albo wodę pod ciśnieniem ok. 4 atmosfer przez nadawanie jej ruchu śrubowego, lub rozbijanie o talerze. /Rys. 76, 77/. Woda musi być filtrowana i może być zimna; jest to jej zaleta.

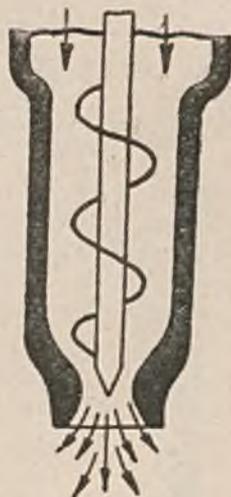


Rys. 75.

**Regulacja ciągu** - Gazy z pieca są lżejsze od powietrza, bo gorące, gazy kominowe też są lżejsze, bo składają się głównie z azotu. Zatem ciąg naturalny wystarcza dla uzyskania powolnego przepływu. Zmniejszenie objętości gazu w komorach też przyczynia się do ssania. Regulacja ciągu naturalnego odbywa się przy pomocy drzwiczek w piecach i na końcu systemu zasuwą w przewodzie kominowym. Regulatory automatyczne posiadają klosz, którego poziom reguluje sam ciąg.

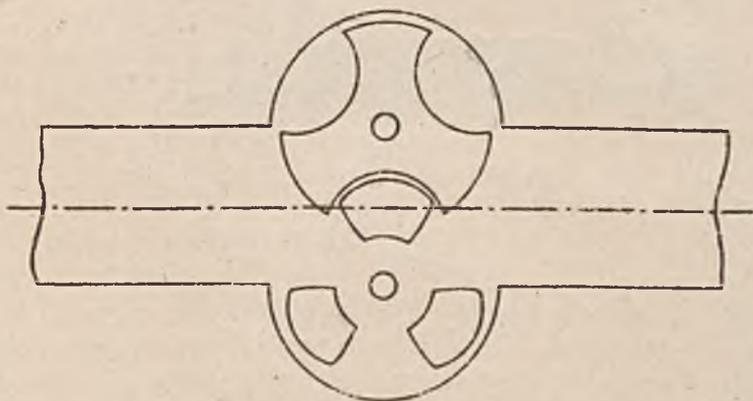


Rys. 76.

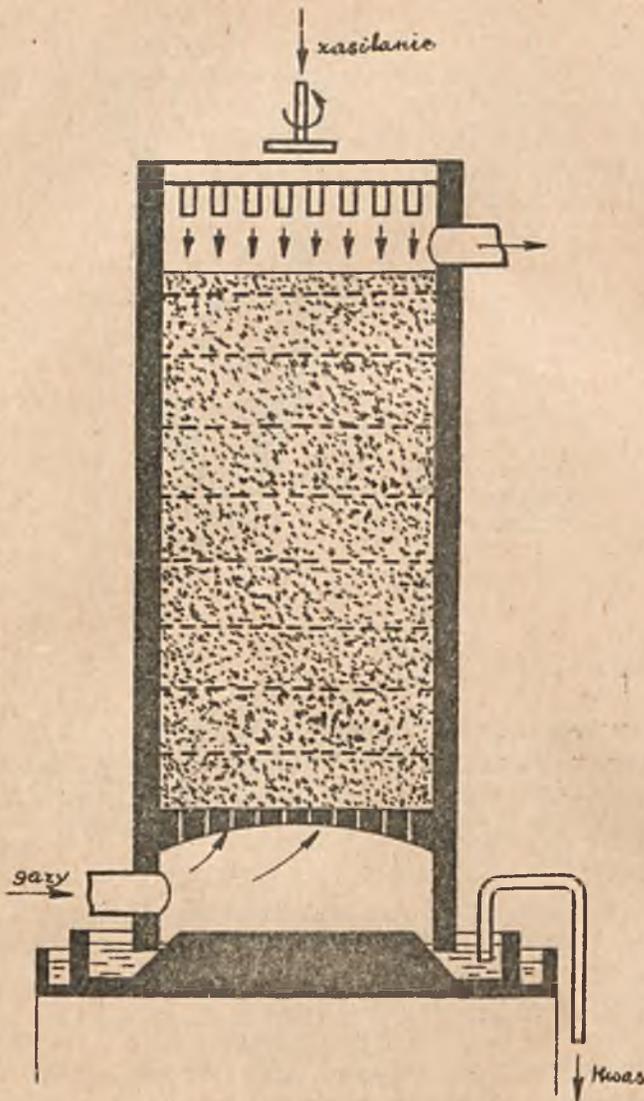


Rys. 77.

Regulatory ręczne są to tarcze dziurkowane w rozszerzeniu przewodu. Szerokość otworów da się zmieniać. Można też do komina wpuszczać gazy spalinowe z innego pieca, pracującego równomiernie całą dobę.



Rys. 78.



Rys. 79.

Ciąg sztuczny wymaga wentylatorów /Rys. 78/, ale daje się regulować niezależnie od warunków atmosferycznych. Wentylatory muszą przepuszczać dużo gazów, a stwarzać małe ciśnienie. Materiał na nie zależy od miejsca, w którym pracują: za piecami buduje się je ze stopów żelaza /pył utrudnia działanie/, między wieżą Glovera a komorami z twardego ołowiu, dalej z kamionki. Zużycie mocy wynosi 2 - 2½ KM, przepuszczal-

do 5000 m<sup>3</sup>/godz., ilość obrotów 300-900. Przy systemach intensywnych ciśnienia muszą być większe.

Wieża Glovera /Rys. 79/. Reakcja zasadnicza:



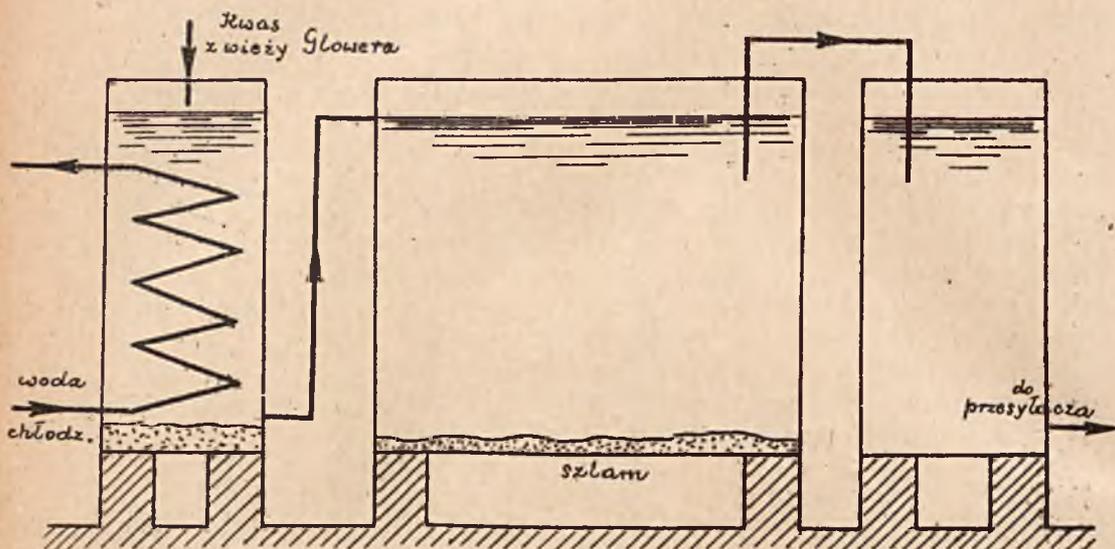
Wieża Glovera spełnia 3 role: 1/ regeneruje tlenki azotu /denitryfikacja nitrozy/, 2/ wytwarza kwas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Zużywa się na to woda, więc: 3/ kwas się stęży. Poza tym część wody paruje pod wpływem ciepła gazów. Denitryfikacja zachodzi u góry, odparowanie wody u dołu. Dla zwiększenia powierzchni faz daje się wypełnienie kwasotrwałe, najlepsze z lawy francuskiej /lawa Volvic/, albo z kwarcytu, materiałów ceramicznych etc. Ważna jest mała rozpuszczalność związków Al i Fe w kwasie w temperaturze wieży /ok. 150°/.

K s z t a ł t i w y m i a r y w i e ż y .  
Jest to cylinder lub prostopadłościan o średnicy około 3 m., wysokości ok. 9 m. Wieże cylindryczne są droższe ze względu na formowanie cegły, ale łatwiej równomiernie rozdzielić w nich ciecz i gaz. W wieżach niższych i szerszych gaz idzie nierównomiernie, w wyższych i węższych opór jest większy. Wymiary powyższe są kompromisowe.

K o n s t r u k c j a jest podobna do konstrukcji komór: wieża znajduje się nad miską /czasem jest zamknięta u dołu/ tworzącą zamknięcie kwasem. Ta miska chłodzona jest drugą miską z wodą. Wypełnienie spoczywa na sklepieniu ażurowym, wyżej znajdują się ruszty, aby odciążyć sklepienie. Pod sklepieniem znajduje się sporo miejsca na gromadzenie się pyłu i wygarnianie go.

M a t e r i a ł : pancierz ołowiany wyłożony lawą, lub materiałem ceramicznym kwasotrwałym, grubość ołowiu: 6 mm. Rury doprowadzające są żelazne lub z lawy. Miska z blachy ołowianej 15 mm. wyłożona jest materiałem kwasotrwałym.

O d p r o w a d z a n i e k w a s u /Rys.80/  
odbywa się do chłodnika, gdyż ma on iść potem na wieżę Gay-Lussac'a, musi więc być zimny. Z chłodnika dąży kwas do odstojnika, gdzie osiada szlam, potem do małego zbiornika i pulsometru /przesyłacza/, lub do pompy.



Rys. 80.

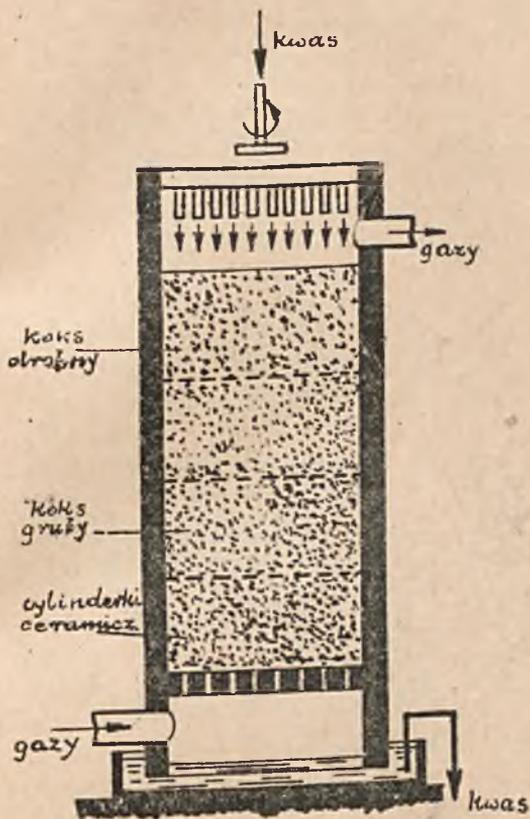
Wieża Gay-Lussac'a ma na celu absorpcję tlenków azotu na końcu systemu przy pomocy kwasu z wieży Glovera:



Wydziela się 1  $\text{H}_2\text{O}$  na  $2\text{SO}_2\text{OH ONO}$ , gdy w wieży Glovera pochłania się  $2\text{H}_2\text{O}$  na  $2\text{SO}_2\text{OH ONO}$ . Powstaje w tym cyklu niedomiar wody, który uzupełnia się, dodając na wieżę Glovera kwasu komorowego, a odejmując gloverowego.

**W a r u n k i p r a c y :** temperatura jest niższa, niż w wieży Glovera, bliska temperaturze otoczenia, kwas mniej stężony, więc chłodzić nie trzeba i płaszcz może być cieńszy, ok. 3,5 mm. Nie ma też pyłu i dużej pustej przestrzeni u dołu. Wieżę wypełnia się dobrze wypalonym koksem o średnicy ziarn u dołu 30 cm. u góry 10 cm. Koks czarny, źle wypalony daje szlam i redukuje NO na  $\text{N}_2\text{O}$ , powodując straty azotu. U dołu nie daje się koksowi ze względu na obawę przed redukcją tlenków azotu

w nieco wyższej temperaturze, tylko cylinderki ceramiczne.



Rys. 81.

Wymiary  
wieży: średnica  
ok. 1,8 m., wysokość  
ok. 12 m., pojemność  
ok. 1% pojemności ko-  
mór, w syst. intensy-  
wnych ok. 4%. Często  
daje się ich kilka w  
szereg, dla zupełnej  
absorpcji.

Konstrukcja jest podobna  
do konstrukcji wieży  
Glovera. /Rys. 81/.

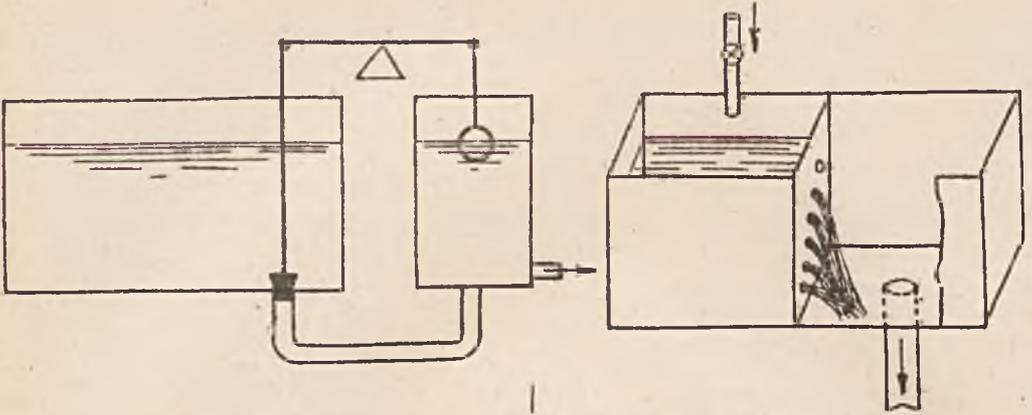
Czyszczenie  
nie od szlamu jest  
niebezpieczne ze wzglę-  
du na trujące właściwości  
tlenków azotu: wietrzy  
się przedtem wieżę i  
pracuje w maskach gazo-  
wych. Odtrutką jest  
 $\text{CHCl}_3$ .

#### Zasilanie wież kwasem.

Powinno być: 1/Rów-  
nomierne w czasie,  
2/ równomierne po całej  
powierzchni wypełnienia.

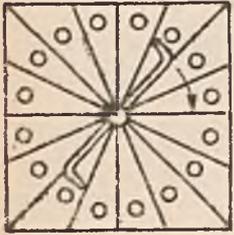
Regulacja  
dopływu /Rys. 82,83 / odbywa się przy pomocy  
flaszki Mariotte'a, urządzeń pływakowych, lub ręcznie,  
nastawiając przepływ tak, aby kwas przeciekał przez  
oznaczoną ilość otworków umieszczonych na różnych po-  
ziomach ściany skrzynki z kwasem.

Regulacja rozdziału /Rys.84,85/

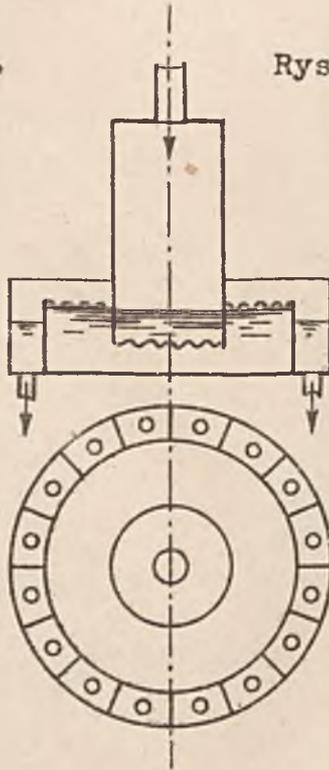


Rys. 82.

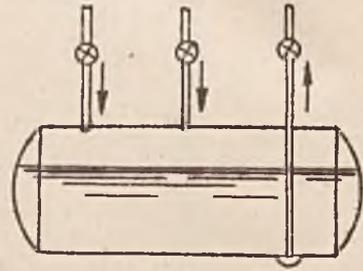
Rys. 83.



Rys. 84.

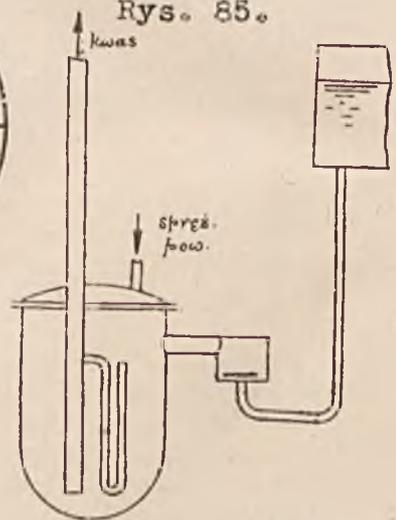


Rys. 85.



Rys. 86.

Różne sposoby  
rozdziatu i  
przesyłania  
kwasu.



Rys. 87.

na wierzchu wieży: daje się szereg sektorów z rurkami do wnętrza wieży. Równomierny rozdział między sektory odbywa się przy pomocy młynka Segner a, albo przy pomocy turbinki obracanej motorkiem elektrycznym.

**P o d n o s z e n i e k w a s u** odbywa się przy pomocy przesyłaczy, lub pomp.

Przesyłacze /Montejus/ /Rys.86/ z obsługą ręczną są kosztowne. Buduje się je z żeliwa dla kwasów stężonych, wyklada ołowiem dla kwasów rozcieńczonych.

Pulsometry /Rys. 87/ działają automatycznie. Powietrze sprężone dopływa stale. Gdy kwas zostanie wytłoczony, powietrze wypycha go z lewarka i rury do kwasu i uchodzi górą. Kwas ze zbiornika otwiera swym ciśnieniem klapę i wypełnia pulsometr. Gdy lewar zostanie zalany, zamyka się ujście powietrza górą i sprężone powietrze wypycha kwas. To powtarza się okresowo. Są również pulsometry działające przy pomocy pływaków./ap. Kestnera/. Wydajność przesyłaczy wynosi zaledwie kilka %.

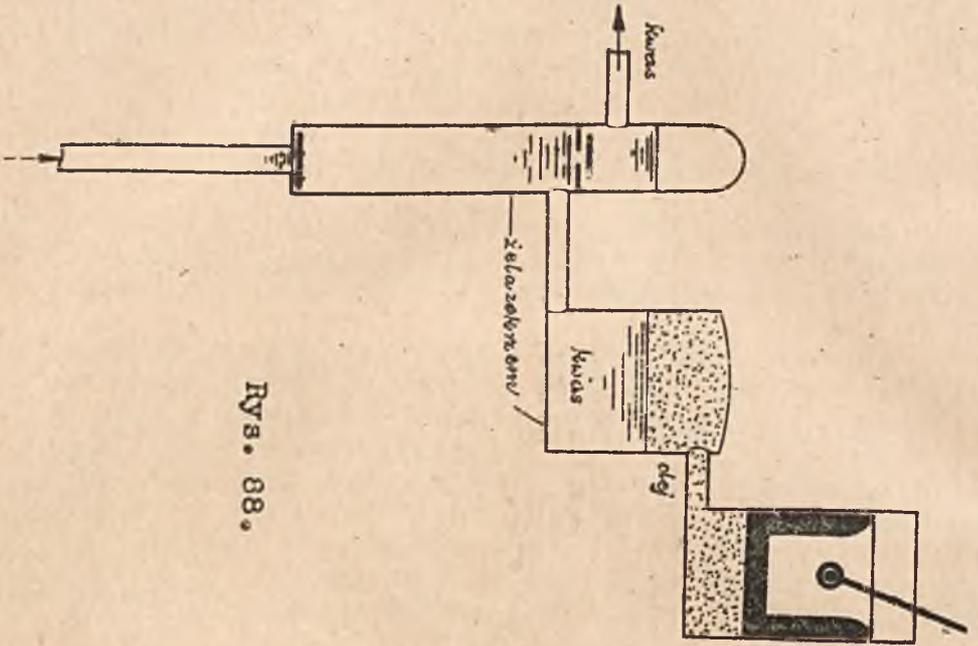
Pompy odśrodkowe niechętnie stosowane, bo rozpryskują kwas i są niepewne w działaniu oraz hałaśliwe. Wydajność energii: 40%.

Pompy tłokowe /Rys. 88/ były szybko niszczone przez szlam, który ścierał wentyle i cylindry. Zastosowano pompy, w których kwas oddzielony jest od tłoka warstwą specjalnego oleju waselinowego /syst. Ferraris/. Wydajność: 60%.

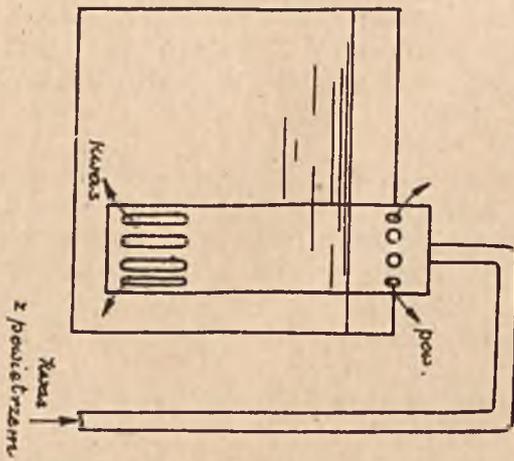
**O d d z i e l a n i e k w a s u o d p o - w i e t r z a.** Z pulsometrów kwas idzie do skrzynek nad wieżami, które dostarczają kwas w sposób równomierny na wieżę. Kwas idzie z powietrzem i aby nie rozpryskiwał się, wchodzi do dzwona. Powietrze uchodzi przez górne otwory, kwas przez dolne. /Rys. 89/.

Zasady ruchu systemu komorowego.

**U r u c h o m i a n i e :** Rozpala się węgiel w piecach na wypalkach i gazy kierujemy przez wieżę Glovera do komina. Nalewa się kwasu komorowego do komór, aby utworzyć zamknięcie, spala się surowiec i gazy pro-



Rys. 88.



Rys. 89.

wadzi do komór, dając 4-krotnie większą dawkę tlenków azotu, niż normalnie. Powtarza się to póty, póki gazy nie będą normalnie zabarwione. Wodę dodaje się na końcu, po tlenkach azotu.

**R e g u l a c j a   c i ą g u .** Do orientacji służą ciągomierze i analiza zawartości tlenu w gazach komi-  
nowych /5-6%/o. Gdy są 3 komory, to w 1-szej powinno być słabe nadciśnienie, w 2-giej ciśnienie atmosferyczne, w 3-ciej słabe rozrzedzenie /ok. 3 mm. H<sub>2</sub>O/. Ciąg w pie-  
cu może być dobry, a w komorach za duży; zdarza się to wtedy, gdy pył zatka kanały, albo wieżę Glovera. Wtedy gną się ściany komór, zasysa się powietrze i gazy się rozcieńczają.

**D o p ł y w   H<sub>2</sub>O.   N i e d o k ł a d n o ś c i :**

1/ za dużo H<sub>2</sub>O: gazy są mętne od mgły, na szybkach osiada rosa, kwas ze stołów jest słaby. Tworzy się HNO<sub>3</sub> w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i niszczy ołów, trudno się przy tym rozkłada, nawet w wieży Glovera.

2/ za mało H<sub>2</sub>O - tworzą się kryształy komorowe /kwas nitrozylosiarkowy/ i kwas zanieczyszcza się tlen-  
kiem azotu / z FeSO<sub>4</sub> brunatna obwódka/, SO<sub>2</sub> uchodzi nie-  
utleniony, powstają straty siarki: Na 1 kg. siarki spa-  
lonej trzeba zużyć 1,5 - 2 kg. H<sub>2</sub>O.

**D o p ł y w   t l e n k ó w   a z o t u .** Kontrola polega na obserwacji barwy gazu. W I komorze NO zaraz się pochłania, gazy są bezbarwne, w II słabo zabarwio-  
ne, w III silnie czerwone. Zużycie zależnie od produkcji kg. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na 1 m<sup>3</sup> i dobę wynosi : 5. - 25 kg. HNO<sub>3</sub> na tonnę H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**K o n t r o l a   m o c y   k w a s u** odbywa się z dna i ze stołów. Kwas z I komory nie zawiera tlenków azotu, z II - tylko ze stołów, a nie z dna, z III zawie-  
ra i ze stołów i z dna. Kwas z I komory ma stężenie do 55°Be, z III od 45° Be.

**T e m p e r a t u r a   k o m ó r** wynosiła dawniej: w I: ok. 60°; w II: ok. 45°; w III ok. 30°. W systemach intensywnych jest wyższa, w I-szej ok. 90°. Temp. osta-  
tniej komory powinna być jaknajniższa, aby wieża Gay Lus-

sac a mogła dobrze absorbować.

Ruch wieży Gay Lussac a. Gazy powinny być silnie brunatne u dołu, a co najwyżej słabo brunatne u wyjścia. Temperatura winna być jak najniższa, bo rozpuszczalność  $\text{NO} + \text{NO}_2$  w  $\text{H}_2\text{SO}_4$  silnie maleje z jej wzrostem. Kwas do tej wieży jest chłodzony. Gazy nie powinny być wilgotne, aby nie rozcieńczyły nitrozy. Dlatego w końcu III komory nie dodaje się wody. Nitroza winna być co najwyżej słabo zabarwiona żółto i wydzielać  $\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$  z wodą, zawartość tlenków azotu winna wynosić 1 - 2½%. Straty powstają w niezaabsorbowanych  $\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$ , oraz w  $\text{N}_2\text{O}$ , są kosztowne bo  $\text{HNO}_3$  / lub tlenki N / są kosztowne. Ilość kwasu prowadzonego na wieżę Gay Lussac a = ½ produkcji wieży Gloverera, w syst. intensywnych jest większa.

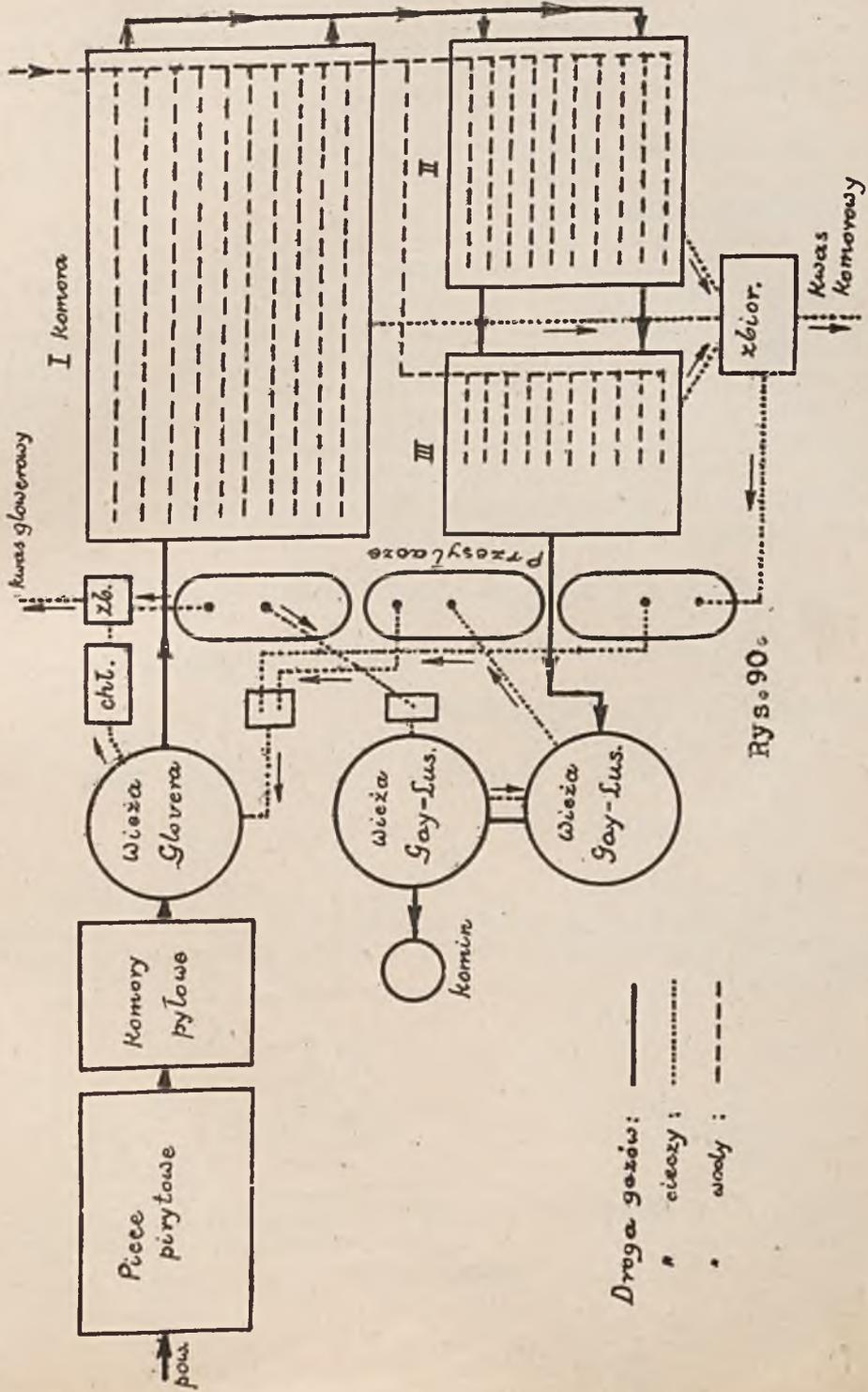
Ruch wieży Gloverera . U góry gazy reagują z nitrozą i  $\text{HNO}_3$  / o ile się go wprowadza / i tworzą tlenki azotu / strefa denitryfikacyjna / . Nie wystarcza tu  $\text{SO}_2$  i  $\text{O}_2$ , trzeba dodać wody, by rozcieńczyć nitrozę. Dodaje się więc kwasu komorowego, który wprost miesza się z nitrozą . Stężenie mieszaniny nie może być mniejsze niż 54°Bé, bo rozkład nastąpi przed wieżą. Miesza się kwas komorowy /55°/ z gay-lussacowym /60°/,  $\text{HNO}_3$  wprowadza się oddzielnie.

Temperatura kwasu gloverowego wynosi 130° - 150°, trzeba więc chłodzić wieżę u dołu. Gdy gazy są zimniejsze, np. z aparatu Dwight-Lloyda, wieża Gloverera pracuje w niższych temperaturach. Trzeba wtedy dodać więcej wody, by rozcieńczyć nitrozę i rozkładać ją.

U dołu znajduje się strefa stężenia przez odparowanie wody z gazami o temp. 300°C. Praca z gazami zimnymi wymaga oddzielnego stężenia kwasu z wieży Gloverera.

M o c k w a s u gloverowego wynosi 60°Bé /ok. 80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /.

Z a n i e c z y s z c z e n i a s ą b. o b f i t e , nierozpuszczalne, np. szlam z pyłu i rozpuszczalne z wypełnienia, jak  $\text{Al}_2/\text{SO}_4/3$  i  $\text{Fe}_2/\text{SO}_4/3$ . Wypełnienie trzeba często płukać rozc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , gorsze trzeba czę-



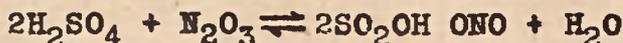
Rys. 90c

sto zmieniać. Dlatego musi być druga wieża Glovera zapasowa. Przy dużym % fluoru z czasem stęża się on tak silnie, że atakuje wypełnienie. Czasem dlatego nie można kwasu komorowego zawracać na wieżę Glovera.

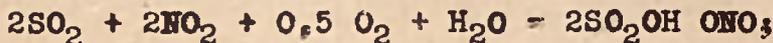
Schemat fabryki komorowej podaje rys. 90.

Zjawiska w komorach.

**C h e m i z m :** Opieramy się na teorii Lunge'go. W gazach zawieszona jest mgła  $H_2SO_4$ , która styka się z  $SO_2$ ,  $O_2$  i tlenkami azotu. Z początku mamy dużo  $NO$ , a mało  $NO_2$ . Im dalej, tym stosunek  $NO : NO_2$  zmniejsza się, ale nigdy nie staje się mniejszy niż w  $N_2O_3$ . Dlatego im dalej tym gazy są czerwieniejsze. Wobec  $H_2SO_4$   $NO$  reaguje z  $NO_2$  na  $N_2O_3$ , który natychmiast pochłania się w  $H_2SO_4$ ; utlenianie się  $NO$  na  $N_2O_4$  nie zachodzi. Wobec niedomiaru  $O_2$  może powstać  $N_2O$ . Podstawą procesu są dwie reakcje odwracalne:

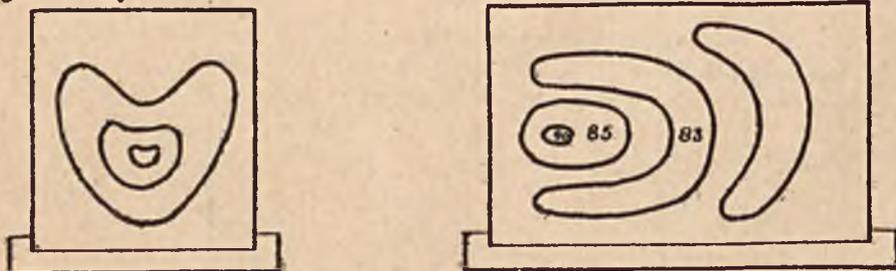


oraz reakcja nieodwracalna:



Poza tym powstają i inne kwasy /p.w./.

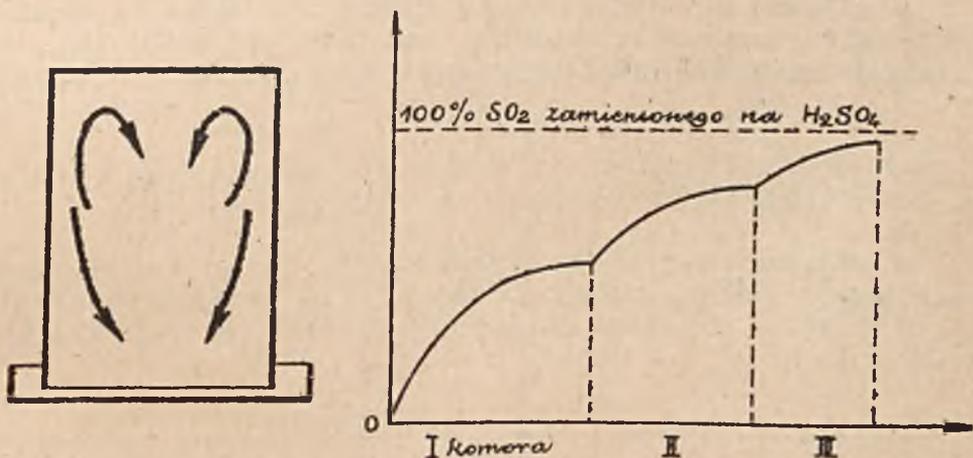
**R o z k ł a d t e m p e r a t u r :** Temperatury niższe są bliżej ścian, wyższe w środku. Rozkład jest nierównomierny. Pascal podaje izotermy w komorach /Rys. 91/.



Rys. 91.

Prądy gazów i skład faz:

Reakcja w komorach jest egzotermiczna, ogrzewanie jest od wewnątrz, chłodzenie od zewnątrz, powstają prądy gazów w komorach. Przy ścianach opadają gazy, oziębiają się i tworzy się z  $H_2SO_4$  oraz tlenków azotu kwas  $SO_2 \cdot OH \cdot ONO$ , po środku tworzy się  $H_2SO_4$  /reakcja egzotermiczna/, gazy idą do góry. Skład gazów na jednej płaszczyźnie prostopadłej do kierunku ogólnego ruchu gazów jest niemal jednakowy, ale temperatury są różne, dlatego gaz jest w równowadze z fazami ciekłymi o różnym składzie. Na obwodzie /zimniej/ w cieczy jest więcej  $HO \cdot SO_2 \cdot ONO$ , w środku /cieplej/ jest mniej  $N_2O_3$ , więcej  $H_2SO_4$ . Gaz wchodzący do komór wykonywuje ruchy spiralne i stykając się ze ścianami, wypromieniowuje ciepło. Im dalej w głąb komory, tym ruchy stają się wolniejsze i reakcja ustaje wskutek niedostatecznego mieszania. Po przejściu do następnej komory gazy mieszają się i reakcja zaczyna się na nowo. Przypuszczamy, że, przechodząc przez komorę, gaz wykonywa około 20 skrętów spiralnych /Rys.92/.



Rys. 92.

Ulepszenia systemu komorowego. Konkurencja metody kontaktowej pobudziła do ulepszeń metodę komorową. Polega-

ją one na:

1/ Zwiększeniu wydajności na 1 m<sup>3</sup> dobę.

2/ Potanieniu produkcji. Udało się to i obecnie met. komorowa służy do otrzymywania kwasów do 66<sup>o</sup>Bu, kontaktowa do silniejszych.

S p o s o b y s ł u ż ą c e d o t e g o  
c e l u:

1/ Lepsze mieszanie.

2/ Zwiększenie powierzchni reakcji.

3/ Zwiększenie ilości katalizatora / szybkość reakcji jest niemal proporcjonalna do ilości tlenków azotu/.

4/ Zwiększenie przepływu gazów / stosowanie ciągu sztucznego/.

U j e m n e s k u t k i i n t e n s y f i k a -  
c j i : zwiększone wydzielanie ciepła, wysoka teperatura, szybkie niszczenie ołowiu, np. zamiast w 20 lat, w 8 lat. Zysk na wydajności marnował się na koszty aparatury.

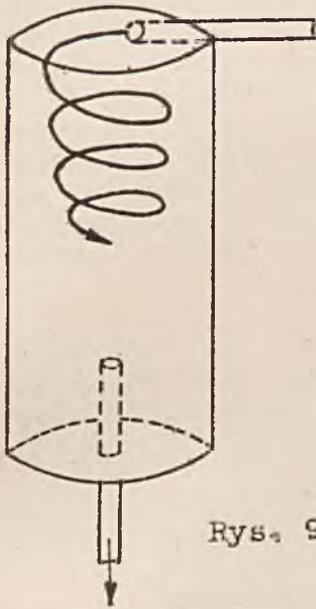
S r o ó k i z a r a d c z e : silniejsze chłodzenie, co osiąga się przez:

1/ zwiększenie stos. powierzchni ścian dobrze promieniujących /boki/ do powierzchni źle promieniujących /dno, wierzch/. Dlatego zaczęto budować komory wysokie i wąskie :

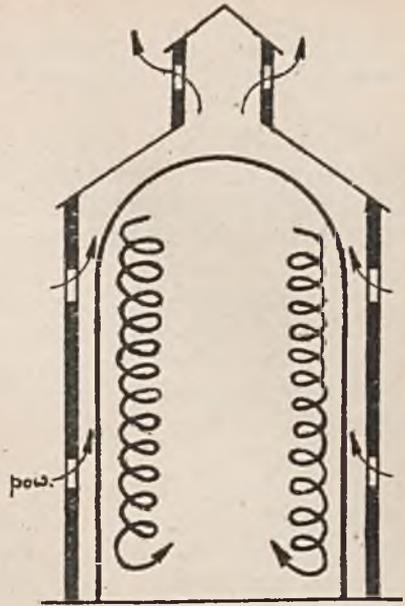
---

Komory	szer. wys.		dług. v		dno wierzch		Boki dobrze prom.m <sup>2</sup>
	m.	m.	m.	m <sup>3</sup>	m <sup>2</sup>	m <sup>2</sup>	
Dawne	10	5	30	1500	300	300	400
Nowe	5	20	20	2000	100	100	1000

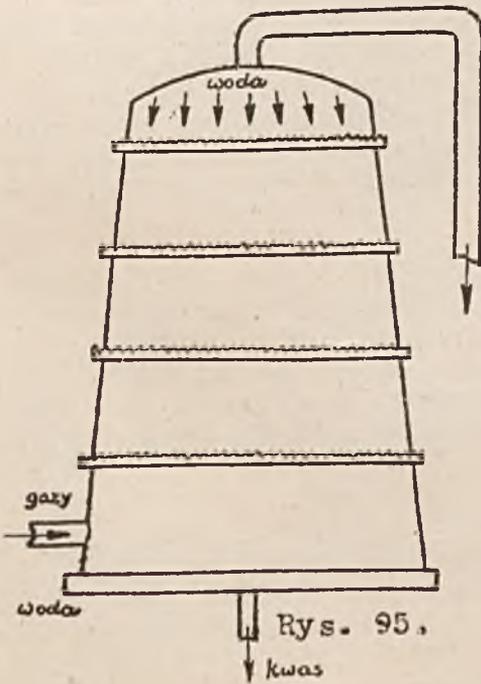
---



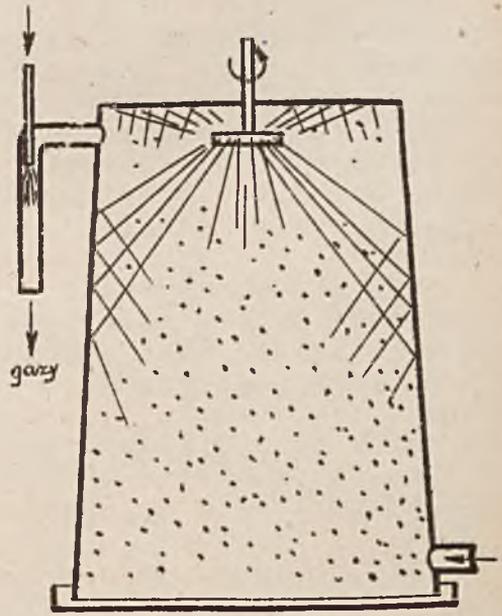
Rys. 93.



Rys. 94.



Rys. 95.



Rys. 96.

2/ Zasilenie komór zimną wodą lub zimnym rozcieńczonym  $H_2SO_4$ , a nie parą.

Komory Mayer'a /Rys. 93/, zwane tangencyjnymi, cylindryczne. Wejście gazów po stycznej powoduje lepsze mieszanie. Wyniki były niewiele lepsze niż w dobrych zwykłych komorach.

Komory Moritz'a /Rys. 94/ wysokie z wierzchem zaokrąglonym, na którym nie gromadzi się izolująca warstwa pyłu, przy czym nie ma martwych przestrzeni w rogach. Straty tlenków azotu były niewielkie, około 1%.

Inne komory: Benker'a, Falding'a, Dior'a posiadają np. nasady żelazne dla ułatwienia promieniowania, są budowane na rusztowaniach żelaznych, podobnie zresztą, jak i komory Moritz'a. Łącznie ze zwiększeniem ilości tlenków azotu i przepływu gazów, zwiększono wydajność z 3 do 10  $kg/m^3$  dobę. Straty tlenków były większe.

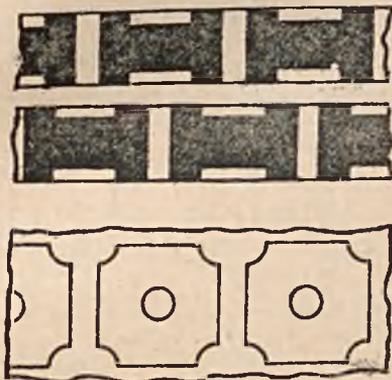
System Mills'a - Packard'a /Rys. 95/. Komory są stożkowe o średnicy około 7 m. zaokrąglone u góry. Zlewane są z zewnątrz wodą, która ścieka z rynny do rynny. Temperatura ścian wynosi około 30°C. Komory buduje się pod gołym niebem, zasłaniając je od wiatru; trwałość ich jest b. znaczna. System składa się z 6 - 8 sztuk. Wydajność wynosi około 16  $kg. H_2SO_4$  na 1  $m^3$  i dobę.

System Gailard'a /Rys. 96/. Komora posiada u góry rozpylacz pędzony silnikiem elektrycznym z zewnątrz. Kwas rozcieńczony i zimny zamienia się w mgłę i chłodzi wewnątrz wieży. Mimo dużego obiegu zużycie tlenków azotu jest normalne, zużycie siły małe /ok. 2 KM na 400  $m^3$ /. Wydajność wynosi do 20  $kg/m^3$  dobę. Tym samym systemem można budować wieże Glover'a i Gay-Lussac'a /bez wypełnienia/.

System wieżowy opracowany został na podstawie prób Lunge'go z wieżami płytowymi /Rys. 97/. Składa się z samych wież, z których pierwsza pełni rolę wieży Glover'a, ostatnia - Gay Lussac'a. Wieże pośrednio pełnią rolę komór. System ten nie stosuje się

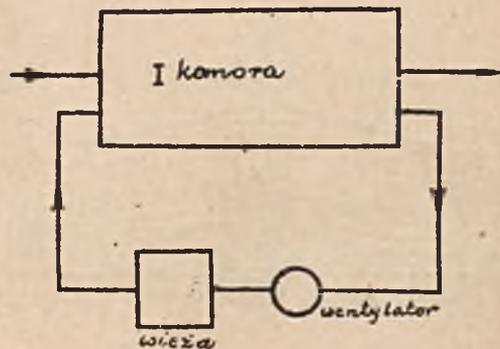
jako taki; wymaga on dużo pompowania. Zetknięcie jest bardzo dobre, ale złe odprowadzanie ciepła; tworzy się dużo szlamu.

S y s t e m w i e ż o w y - k o m o r o w y s t e -  
suje wieże między komorami, w celu zwiększenia wydajności przez lepsze mieszanie, np. System Pratt a zawraca część gazów z I komory i po przejściu przez małą wieżyczkę wprowadza ją z powrotem do I komory /Rys.98/.



Płyty Lungego

Rys. 97.

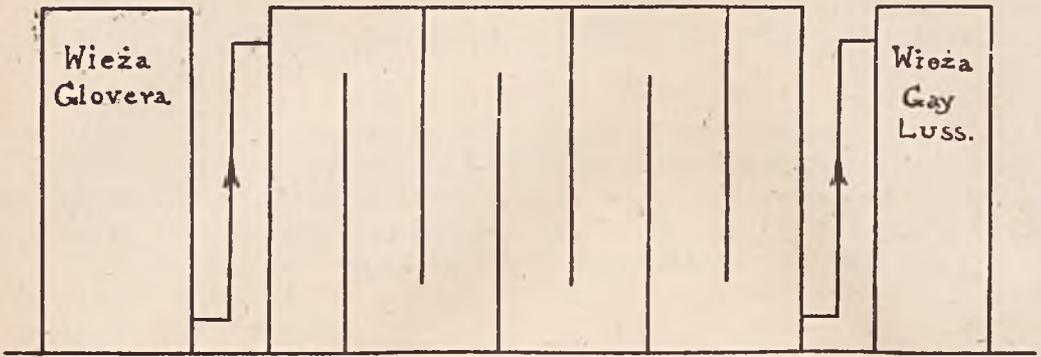


Rys. 98.

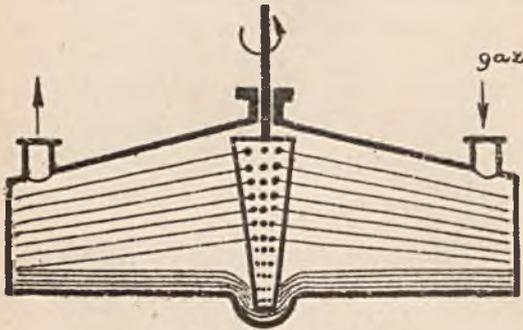
S y s t e m A n a c o n d a /Tarrisson'a, rys.99/  
posiada komorę z przegrodami i wypełnieniem kwarcytowym.

### Rozpylanie w systemie komorowym i wieżowym.

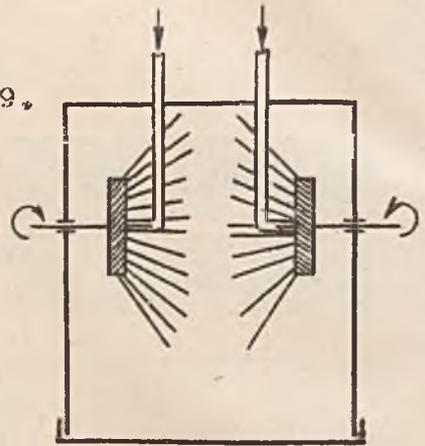
S y s t e m M a j a - O w s i a n e g o . Gazy mieszają się z cieczą przez kolejne sprężanie i rozprężanie. Aparaty te umieszcza się między wieżą Glovera i komorą, albo między komorami. 2 takie aparaty powiększają wydajność aparatury o 29% /Przemysł Chemiczny 5.III.1931/.



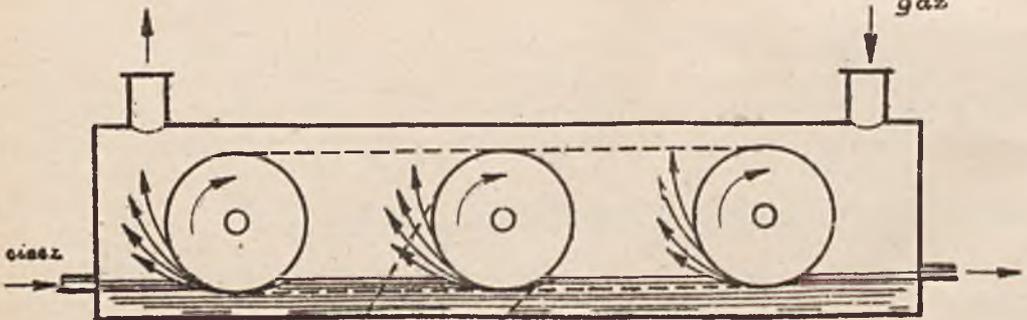
Rys. 99.



Rys. 100



Rys. 101.



Rys. 102.

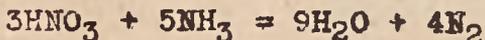
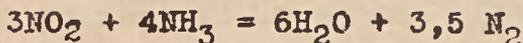
S y s t e m E r z ö s t /koloński, Rys.100,101/:  
rozpryskiwacze mechaniczne umieszczone w skrzynce działają na zasadzie siły odśrodkowej, mechanizm jest poza skrzynką. Skrzynka może stać między komorami, lub w samych komorach.

S y s t e m S c h m i e d e l - K l e n c k e,  
walcowy, /rys. 102/ stosuje rozpryskiwanie kwasu, i wtłaczanie do niego gazu, za pomocą walców obracających się w skrzynkach. Może zastąpić wieże Glovera, Jay Lussac a i komory, albo może być do nich wstawiony. Najczęściej schemat urządzenia jest taki, jak na rys. 102, wydajność wynosi ok. 300 kg/m<sup>3</sup>, wydajność całości instalacji 33kg/m<sup>3</sup>. System ten doskonale nadaje się do ulepszenia systemu wieżowego. Zużycie energii jest małe, czas trwania reakcji w aparacie ok. 2 min. podczas gdy w starych komorach ok. 2½ godz.

Oczyszczanie kwasu komorowego od zanieczyszczeń: tlenków N, Se, As, etc:

O d t l e n k ó w a z o t u oczyszcza się przy pomocy soli NH<sub>4</sub> w wysokiej temperaturze.

Tlenki azotu z NH<sub>3</sub> reagują w wysokiej temperaturze, dając azot:



W praktyce stosuje się oczywiście siarczan amonu. Kwas Gloverowy nie zawiera związków azotu.

O d a r s e n u uwalnia się, strącając As jako As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> siarkowodorem, albo BaS. Do kwasu o stężeniu najwyższej 550Be wprowadza się H<sub>2</sub>S w skrzynkach wyłożonych ołowiem, lub w przeciwnym kierunku prowadzi się je w wieżach wypełnionych daszkami ołowianymi /Rys.103/. Trudniej jest strącać przy pomocy BaS; osad odsąca się na cedzi-  
Techn.chem.nieorg. 14.

dłach. Kwasy mocniejsze niż  $55^{\circ}\text{Be}$  rozkładają  $\text{H}_2\text{S}$ .

O d s e l e n u oczyszcza się przez utlenienie  $\text{HNO}_3$  i rozłożenie nadmiaru kwasu azotowego przez  $\text{NH}_3$ .

D e s t y l a c j a daje kwas chem. czysty 98,3%.

Dla ułatwienia wrzenia dodaje się strużki platynowe.

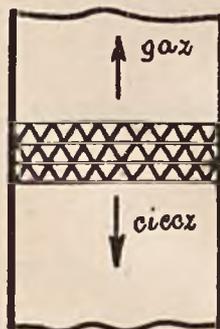
Stężanie kwasu siarkowego nie oplaca się wobec istnienia kwasu kontaktowego, czasem jednak warunki zmuszają nas do tego, np. w fabrykach materiałów wybuchowych, w których powstaje dużo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rozcieńczonego od nitrowania. Im wyższy ma być %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  w ostatecznym produkcie, tym proces jest kosztowniejszy i to niewspółmiernie do stężenia. Poza tym ze wzrostem stężenia zwiększają się znacznie ilości kwasu odpadkowego, destylującego z wodą, gdyż w wyższych temperaturach prężność  $\text{SO}_3$  nad kwasem silnie wzrasta. Taki kwas używa się do zraszania wewnątrz komór. Zwykłą stężą się od  $50^{\circ}$  do  $60^{\circ}\text{Be}$ . Dzisiaj to jest mało aktualne, bo cały kwas stęża się w wieży Glovera.

S t ę ż a n i e b e z p r z e p o n o w e w p a n w i a c h o ł o w i a n y c h. Gazy z paleniska przepływają nad kwasem na panwi z ołowiu /Rys.104/. Dzięki bezpośredniemu zetknięciu jest tu bardzo dobre wykorzystanie ciepła i niska temperatura odparowania /destylacja z gazem obojętnym/, za to kwas się zanieczyszcza węglem i popiołem.

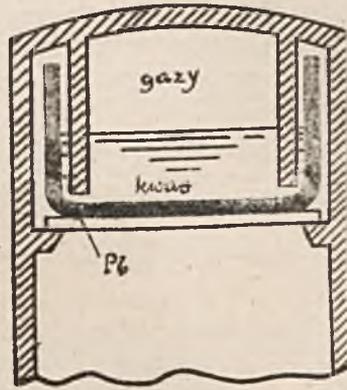
Panwie chronione są od stopienia przez wyłożenie ceramiczne.

S t ę ż a n i e p r z e p o n o w e w p a n w i a c h o ł o w i a n y c h /Rys.105/.

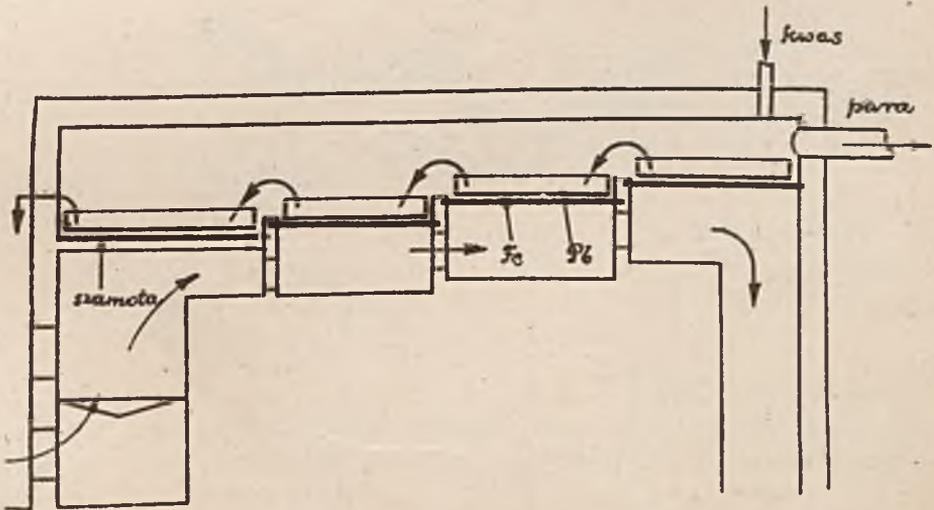
Panwie ołowiane stoją na ochronnych płytach żelaznych; nad paleniskiem znajduje się sklepienie z sza-



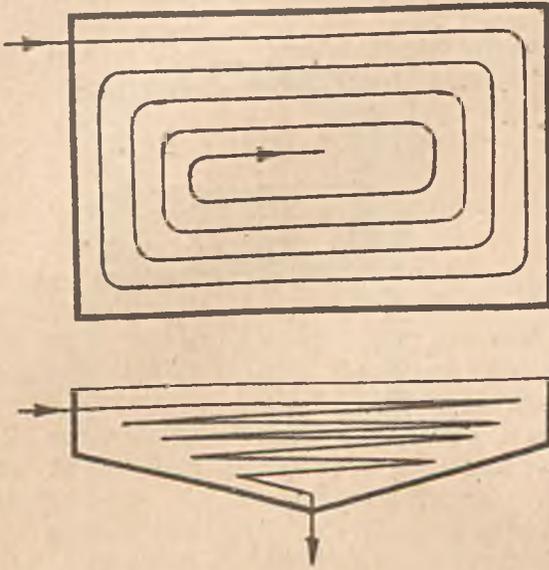
Rys.103.



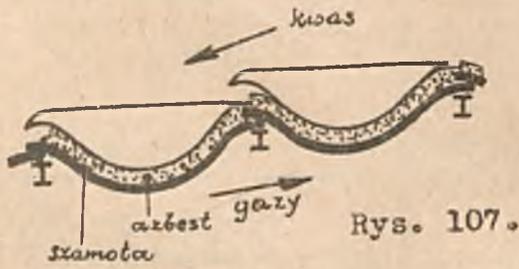
Rys. 104.



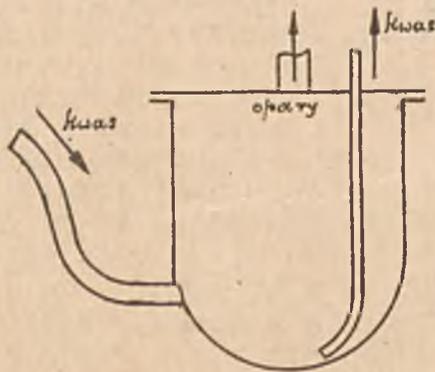
Rys. 105.



Rys. 106.



Rys. 107.



Rys. 108.

moty. Ogrzewanie jest od dołu, kwas spływa tarasowo. Kwas pozostaje czysty, ale wyzyskanie ciepła jest małe.

O g r z e w a n i e p r z e p o n o w e p a-  
r ą /Rys. 106/ stosuje się w płaskich panwiach dREW-  
nianych wyłożonych ołowiem. Para łączy węzownicą pod  
ciśn. 3 atmosfer. Stosuje się ołów z domieszką miedzi.

### Stężanie do wyższych stężeń /wyżej 62°Be/.

Nie można stosować ołowiu, bo ulega on zniszczeniu przez kwas stężony. Stosowano szkło bez dobrych wyników /jest za kruche/, lub platynę, którą lutowano złotem. Dzisiaj platyny się nie używa, bo istnieje duże zapotrzebowanie na kontakty platynowe. Stosujemy witreosil, tj. stop  $\text{SiO}_2$  z  $\text{ZrO}$ , który nie pęka, jak szkło, lub do bardzo mocnych kwasów żeliwo, do nieco słabszych żelazokrzem /10% Si/. Buduje się aparaty kaskadowe, podobnie jak ołowiane /Rys. 107/. Miski mają dzioby do przelewania się kwasu, średnica ich wynosi ok. 70 cm, głębokość ok. 50 cm., stoją we dwa rzędy na podstawach szamotowych wyłożonych i uszczelnionych azbestem. Zużycie węgla wynosi około 15%. Tworzą się osady, podobnie jak kamień kotłowy.

A p a r a t C l a y t o n /Rys.108/. Jest żeliwny, przeponowy. Kwas stale się utrzymuje w stężeniu wyżej 95%, nieszkodliwym dla żeliwa, przez dopływ kwasu rozcieńczonego w miarę odparowania wody. Modyfikacją aparatu Clayton jest

A p a r a t P a u l i n g ' a /Rys.109/; posiada on rodzaj deflegmatora połączonego z aparatem typu poprzedniego, jest to wieżyczka z wypełnieniem. Kwas rozcieńczony łączy w przeciwnym kierunku z parą.

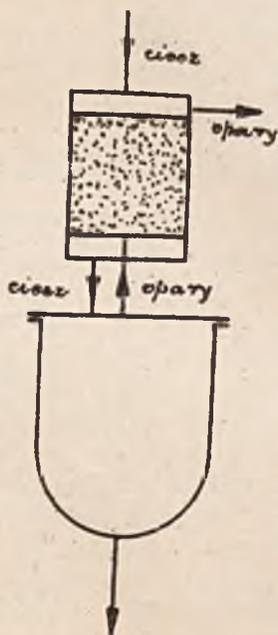
A p a r a t K r e l l ' a jest zarzucony. Odparowanie następowało w rurach umieszczonych w stopionym ołowiu, lub później według Strzody w rurach ogrzewanych gazami spalinowymi.

### Stężanie przez odparowanie z gazem obojętnym.

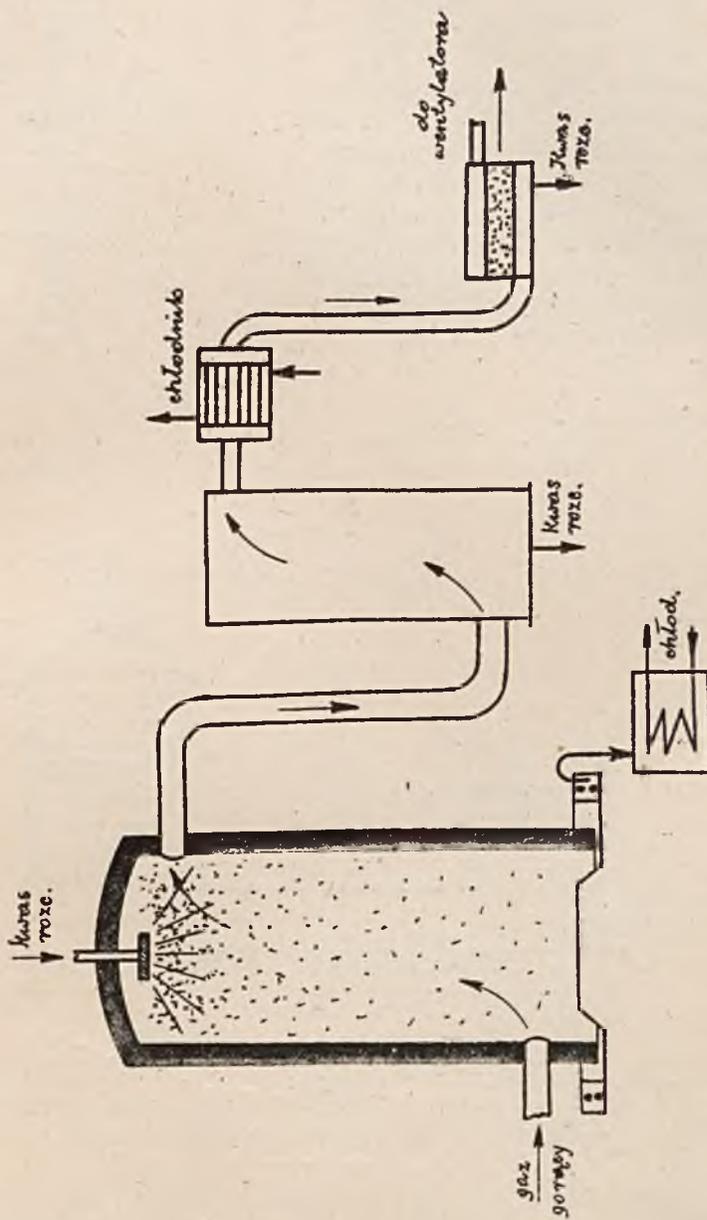
A p a r a t G a i l l a r d ' a /Rys.110/. Kwas

rozcieńczony rozpryskuje się w wieży bez wypełnienia, zbudowanej z pierścieni lawy Volvic z pancerzem ołowianym. Konstrukcja zamknięcia kwasowego wskazana jest na rysunku wieży Glovera. W drugiej rynience znajduje się też kwas, chłodzony węzownicą z wodą. W przeciwnym kierunku do mgły kwasu idą gorące gazy ze spalania gazu generatorowego /ok. 1200°. W drugiej wieży kondensują się pary  $H_2SO_4$  i  $H_2O$ , a mgła uniesiona w skrzynce koksowej. Do pokonania oporów służy wentylator. Druga wieża jest też zbudowana z lawy Volvic. Rozpylacze są platynowe, jak wyżej opisane, lub odśrodkowe jak przy wieżach Glovera i Gay Lussac'a /Rys. 111/. Kwas ze skrzynek koksowych i II wieży zasila komory. Mamy tu doskonałe zetknięcie i małe opory, oraz dobre wykorzystanie ciepła. Aby skrzynka koksowa pracowała na zimno, daje się często przed nią chłodnik.

**A p a r a t K e s s l e r ' a** /Rys. 112/. Składa się z Saturex'a, w którym gorące gazy spalinyowe przerywają się przez kwas /Rys. 113/, rozpryskując go i stężając, oraz z rekuperatora zbudowanego z lawy Volvic na kształt kolumny rektyfikacyjnej /Rys. 114/. Pancerz jest ołowiany, klosze porcelanowe /Rys. 115/. Tutaj następuje stężanie, dzięki destylacji z gazem obojętnym, a nie dzięki odparowaniu kosztem ciepła dostarczonego. Skrzynka zatrzymuje mgłę, wentylator pokonywuje opory. Próbowano strącać też mgłę elektrostatycznie.

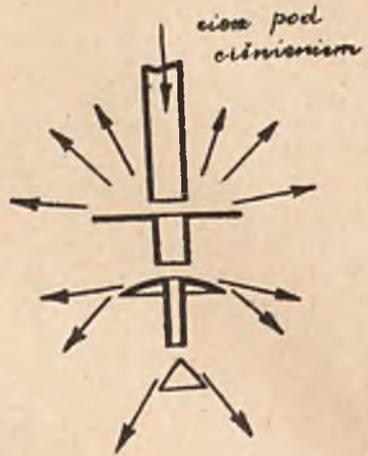


Rys. 109.

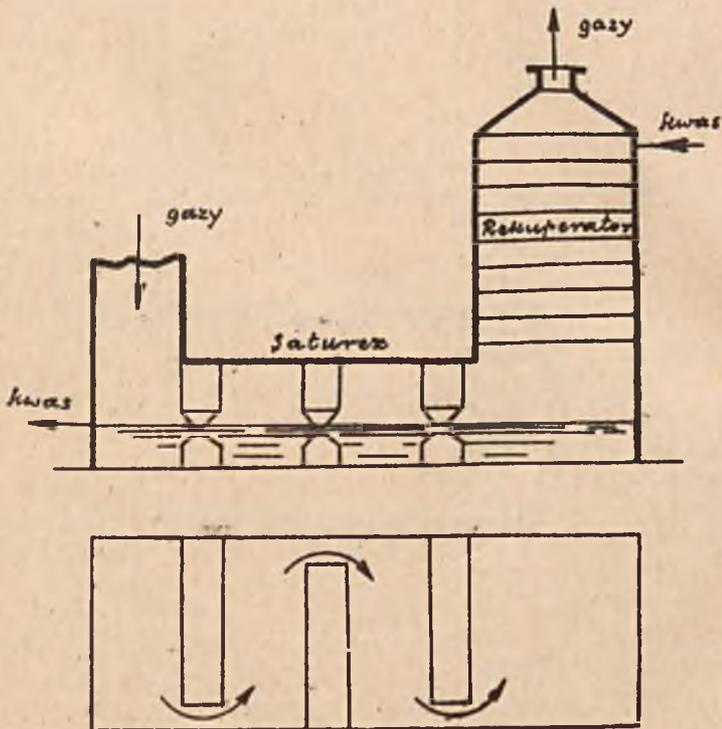


Rys. 110

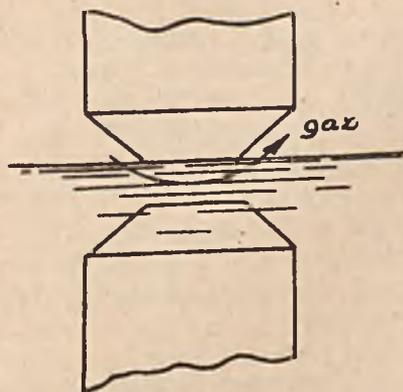
Podobieństwa i różnice aparatów Gaillard'a i Kesslera: W obu mamy czyste gazy spalinowe, bezprzeponowe zetknięcie, destylację z gazem obojętnym, usuwanie mgły; wentylator jest niezbędny, bo są duże opory. Istnieją różnice konstrukcyjne, ale nie zasadnicze. Aparaty tych 2 typów wyparły niemal zupełnie wszystkie inne.



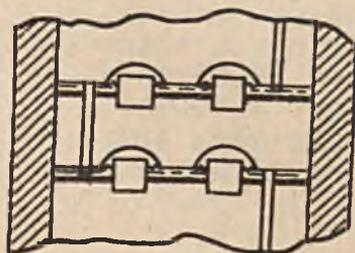
Rys. 111.



Rys. 112.



Rys. 113.



Rys. 114.



Rys. 115.

## M E T O D A   K O N T A K T O W A .

### Rozwój:

W 1831 r. Phillips, fabrykant octu w Anglii, próbował pierwszy otrzymywać  $H_2SO_4$  w ten sposób. Próby zakończyły się szybko zatruciem kontaktu.

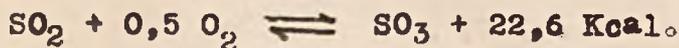
Około 1860 roku badano przyspieszający wpływ tlenków na utlenianie  $SO_2$  /Fe, V, Cu, Cr, itd./. Reakcja nie została opanowana technicznie, nie znano prawa działania mas i powstały błędne przekonania, że najodpowiedniejszym stosunkiem  $SO_2 : O_2$  jest stosunek stechiome-

tryczny.

W 1875 r. Winkler rozłożył pary  $H_2SO_4$  na platynie na  $SO_2$ ,  $O_2$  i  $H_2O$  i usiłował z tej stechiometrycznej mieszaniny otrzymać z powrotem  $H_2SO_4$  na kontakcie platynowym, co mu się udało, bo gazy były czyste. W ten sposób usiłowano produkować kwas dymiący, absorbując z gazów część wody. Było nań wówczas wielkie zapotrzebowanie ze względu na syntezę indyga i alizaryny, którego nie mógł pokryć kwas nordhausenski. Próbowano też stosować  $SO_2$  ciekły /1887r. /, to się udało też dlatego, że był czysty.

W latach 1890 - 95 Knietzsch w fabryce badenkiej opracował reakcję prawidłowo i na podstawie zasad chemii fizycznej. Od niego datuje się rozwój metody kontaktowej w zastosowaniu do gazów pirytowych.

#### Podstawy fizyczno-chemiczne:



Wedle prawa działania mas:

$$K = \frac{/SO_3/}{/SO_2/ \cdot /O_2/}$$

W p ł y w     n a d m i a r u    $O_2$ :

Gdy zwiększyć  $/O_2/$ , to stosunek  $/SO_3/ : /SO_2/$  zwiększa się, zatem nadmiar tlenu ma korzystny wpływ na wydajność  $SO_3$ .

W p ł y w     c i ś n i e n i a . Ponieważ objętość  $SO_3/2$  mole/ jest mniejsza od objętości  $SO_2 + O_2 /3$  mole/, więc na zasadzie prawa Le Chatelier-Brauna ciśnienie zwiększa stężenie  $SO_3$  w stosunku do  $SO_2$ . Odwrotnie: zmniejszenie ciśnienia, a zatem rozcieńczenie gazem obojętnym, zmniejsza wydajność  $SO_3$ . Rozcieńczenie powietrzem z jednej strony polepsza wydajność /wpływ tlenu/, z drugiej pogarsza /wpływ azotu/. Przeważa wpływ tlenu.

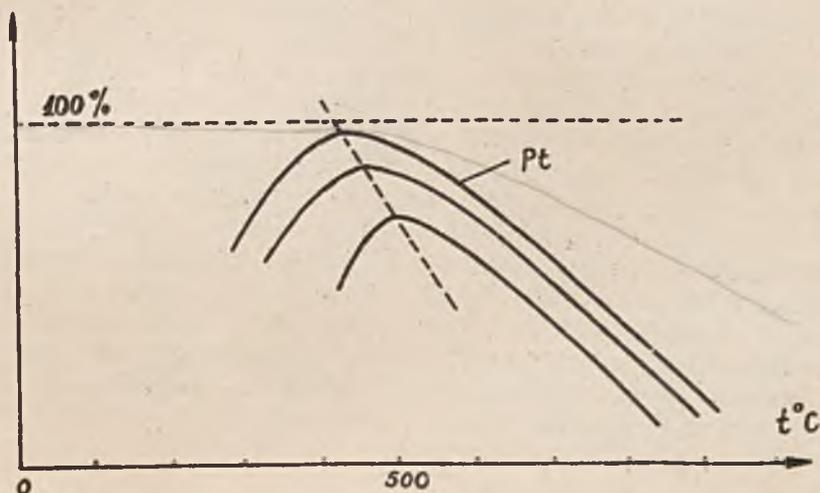
W p ł y w     t e m p e r a t u r y : Wedle prawa Le Chatelier-Brauna podwyższenie temperatury zmniejsza

wydajność /reakcja jest egzotermiczna/. Badali to teoretycznie Bodenstein i Pohl, opierając się na równaniu Van t Hoff'a:

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{Q}{RT^2}$$

Wyniki badań zgadzają się z doświadczeniami.

Szybkość reakcji jest bardzo mała w niższych temperaturach, zaś w wyższych równowaga jest przesunięta na niekorzyść  $SO_3$ , dlatego reakcja wymaga stosowania kontaktów. Stopień przyspieszenia zależy od natury kontaktu. Wykres ilustruje wydajność w jednostce czasu dla różnych kontaktów i temperatur /Rys.116/. Maxima leżą między 400 - 600°, wydajność jest tym większa, im temperatura niższa.



Rys. 116.

### Działanie kontaktów.

T e o r i a   a d s o r p c y j n a . Gazy są ad-

sorbowane na powierzchni i zwiększają przez to swe stężenia, dzięki temu reakcja się przyspiesza. Niektóre reakcje rzeczywiście tak przebiegają, ale na ogół tłumaczenie to nie jest słuszne. Kontakty mają działanie kierujące i zależnie od swej natury przyspieszają różne reakcje tego samego ciała różnie, np. zależnie od kontaktu, CO z H<sub>2</sub> może dać rozmaite produkty. Gdyby działanie kontaktu polegało tylko na zwiększeniu stężeń reagentów, kontakty różniłyby się siłą działania, a nie kierunkiem.

**T e o r i a z w i ą z k ó w p o ś r e d n i c h** zakłada reakcje chemiczne między kontaktem i substratami, przy czym w końcu kontakt regeneruje się. Te związki tylko bardzo rzadko udało się wyodrębnić.

**N o w y p o g l ą d n a r e a k c j e k o n t a k t o w e .** Dawniej sądzono, że rola kontaktu polega na zwiększeniu stężenia gazu. Ale tak nie jest. Działanie pow. kontaktu jest specyficzne, zależne od ich chem. własn. i raczej sądzić należy, że proces, który stanowi ogniwo pośrednie w reakcjach kontaktowych, zaliczyć należy do t.zw. chemosorpcji tj. wiązań powierzchniowych spowodowanych działaniem sił podobnych do tych, co powodują tworzenie związków chem. Z poglądem tym wiąże się twierdzenie Langmuir a. o adsorpcji jedno-cząsteczkowej. Rozpatrzmy przykład Langmuir a. Niech pewnemu stanowi równowagi odp. ciśn. gazu p i określona część pow. zajęta przez gazy G i niezajęta 1 - G . Równowagę mamy, gdy szybkość kondensowania się gazu na pow. równa się szybkości parowania. Szybkość kondensacji jest proporcjonalna do liczby cząstek, trafiających na niezajętą część powierzchni:

$$v_1 = k_1 p / 1 - G /$$

$$v_2 = k_2 \cdot G$$

w równowadze:

$$k_1 p / 1 - G / = k_2 G$$

$$G = \frac{k_1 p}{k_2 + k_1 p}$$

gdy gazu zaadsorbowanego jest b. mało, a więc  $\sigma$  małe

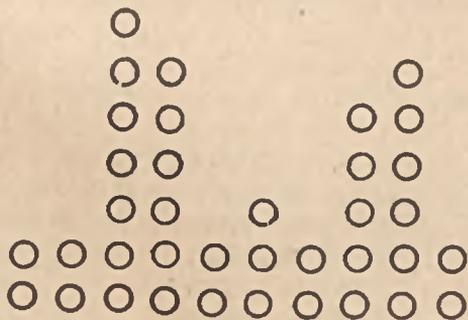
$$k_1 p = k_2 \sigma$$

Jeżeli  $\sigma$  b. duże niemal 1

$$k_2 p / 1 - \sigma / = k_2 \quad \sigma \approx 1 - \frac{k_2}{k_1 p}$$

b. małe

Wpływ wzrostu ciśnienia b. mały i szybkość prop. do  $\sigma$   
Cząsteczki zaadsorbowane nie są jak początkowo myśla-  
no, umiejscowione bez ruchu, lecz na ogół wykonywują  
ruchy nieuporządkowane w płaszczyźnie. Pow. kontaktu  
jest niejednorodna, pewne miejsca wiążą gaz słabiej,  
inne mocniej; wprowadzono pojęcie "czynnych miejsc",  
mogą być nimi kanty, naroża, uszkodzenia siatki kryst.  
Na rys. 117 widzimy nierówności związane z występowa-



Rys. 117.

nieniem miejsc czynnych.  
Ciekawe fakty wiążące  
się z tymi miejscami  
czynnymi, obserwujemy  
przy zatrutowaniu się  
kontaktów np. minimal-  
ne ilości As w gazach  
do fabr.  $H_2SO_4$  kont.  
mogą zahamować zupeł-  
nie pracę kontaktu.  
Okazało się, że do za-  
trucia kontaktu wystar-  
cza ilość znacznie mniej-  
sza od tej, która jest

potrzebna do pokrycia powierzchni tego kontaktu jedną  
warstwą cząsteczek środka zatruwającego, a co ciekawsze,  
można mówić o zatruciu kontaktu dla pewnej reakcji,  
gdy inna może się odbywać. Tak zw. rekryształizacja,  
wskutek ogrzewania zmniejsza liczbę miejsc czynnych,  
usuwa nierówności, stąd wpływ przegrzewania kont. na  
zahamowanie ich czynności. Taylor zwrócił uwagę na ko-  
nieczność rozróżniania różnych typów adsorpcji i wpro-  
wadził pojęcie "adsorpcji aktywowanej". Kontakt przy-  
spiesza reakcję, gdy jednak mamy stwierdzić co decyduje  
istotnie o ostatecznej szybkości reakcji, trzeba pamię-

tać, że w reakcji odbywającej się na pow. kontaktu może przereagować najwyżej tylko tyle gazu, ile go dopływa, a więc o szybkości reakcji będzie tu decydować szybkość dyfuzji do kontaktu szczególnie wtedy, gdy reakcja na kontakcie zachodzi b. szybko - ma b. małe ciepło aktywacji. Reakcja kontaktowa jest procesem złożonym, na który składa się szereg procesów: odpływ cząsteczek substr. do kontaktu, adsorpcja, reakcja właściwa, desorpcja produktu reakcji, odprowadzenie produktu - również od dyfuzji zależne. Bodenstein stwierdził, że szybkość reakcji  $\text{SO}_2 + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$  wzrasta wraz ze wzrostem stęż.  $\text{SO}_2$  lub  $\text{O}_2$ , zależnie od tego, którego gazu jest mniej - zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia  $\text{SO}_3$

$$v_1 = \frac{dx}{dt} = k \frac{/\text{O}_2/}{/\text{SO}_3/^{1/2}}$$

mowa tu o szybkości reakcji  $\text{SO}_2 + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ , a nie o obliczonej z różnicy tworzenia się i rozkładu. Taką zależność wytłumaczyć można tylko dyfuzją. Zarówno w reakcjach łańcuchowych /patrz HCl / jak i w kont. niezbędna jest aktywacja powodująca powstawanie zarodku na powierzchni i dalej reakcja sama idzie, aż do zerwania łańcucha.

**S p r a w n o ść k o n t a k t u**, tj. ilość przetworzonego  $\text{SO}_2$  na  $\text{SO}_3$  w jednostce czasu przez jednostkę masy kontaktu zależy od : 1/ warunków równowagi, 2/ natury kontaktu, 3/ jego przygotowania /rozdrobienie, podłoże/, 4/ szybkości przepływu gazów. Praktyka bada optimum : czasem opłaca się dać szybki przepływ, otrzymać małą wydajność i prowadzić reakcję w kilku fazach.

**K o n t a k t p l a t y n o w y** jest najbardziej sprawny, bo działa w najniższej temperaturze /ok.  $400^\circ$ /. Wydajność dochodzi do 100% i nie trzeba stosować zwiększonego ciśnienia. Działanie platyny objaśniają powstawaniem tlenków powierzchniowych, /albo  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , bowiem bez śladów wilgoci działanie kontaktowe ustaje/. Kontakt przygotowuje się na azbeście nasyconym roztworem  $\text{H}_2\text{Pt Cl}_6$ , który strąca Pt pod działaniem mrówczanu sodu, lub aldehydu nrówkowego. Platyna jest wtedy bardzo rozdrobniona, co wpływa korzystnie na sprawność, nie jak przy utlenianiu  $\text{HN}_3$ . Z azbestu trud-

no się regeneruje. Przygotowuje się też na odwodnionym, bardzo porowatym  $MgSO_4$ , nasyconym  $H_2PtCl_6$ , i zredukowanym już w aparacie kontaktowym przez  $SO_2$ .  $MgSO_4$  ma ziarna o średnicy ok. 3 mm.. Taki kontakt łatwo się regeneruje przez rozpuszczenie podłoża w wodzie. "Stężenie" platyny wynosi na azbeście ok. 0,9 gr. Pt/tonnę  $H_2SO_4$  i dobę; na  $MgSO_4$  ok. 0,6 gr.; stosują też gel  $SiO_2$  za podłoże. Wymaga on jeszcze mniejszego stężenia platyny i posiada b. dużą powierzchnię /1 g kontaktu  $480m^2$  pow. / Dodatek  $MgO$  jest b. korzystny, bo zmniejsza możliwość stąpienia kontaktu /przepracowanie kontaktu/.  $Fe_2O_3$  - szkodzi.

Kontakt platynowy jest bardzo wrażliwy na zatrucia, to jest jego wielka wada. Na tym polegały liczne niepowodzenia początkowe /Knietsch, Schröder i wielu innych/. Najważniejsze trucizny są następujące:  $H_2O$ ,  $As_4O_6$ , związki  $Cl$  i  $Cl_2$ ,  $P$ ,  $F$  i pył.  $H_2O$  szkodzi, gdyż z  $SO_3$  daje  $H_2SO_4$  zajmujący miejsca aktywne. Mała ilość  $H_2O$  jest niezbędna do sprawnego działania kontaktu. Gazów nie można suszyć chlorkiem wapnia i trzeba je bardzo starannie oczyszczać.

Regeneracja kontaktu odbywa się co pewien czas; im dalej tym częściej, przy pomocy zwilżenia wodą i ogrzania: /ulatnia się  $H_2SO_4$  / i ogrzania z wodą królewską:  $AsCl_3$  ulatnia się. Gdy kontakt zatrzuwa się za często, rozpuszcza się  $MgSO_4$  w wodzie, a platynę w wodzie królewskiej i strąca się ją ponownie na  $MgSO_4$ .

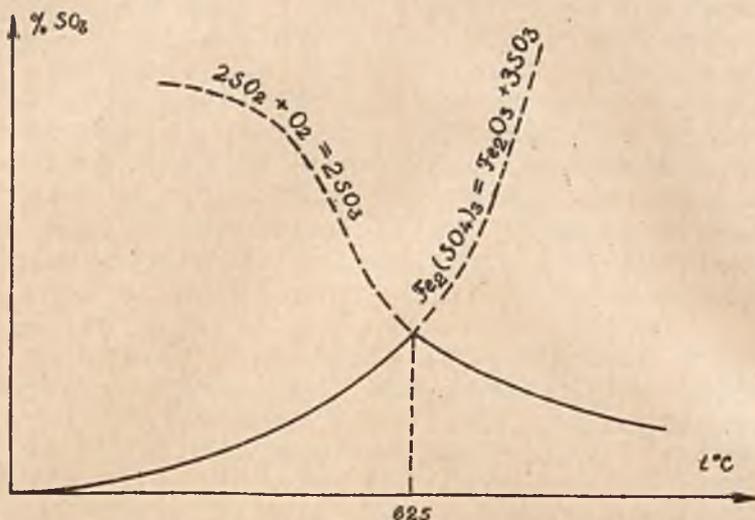
Zastosowanie platyny jest drogie. Ostatnio wypierają ją tańsze tlenki wanadu.

K o n t a k t z t l e n k u ż e l a z o w e g o ma tę wadę, że w temperaturach niższych daje z  $SO_3$  siarczan żelazowy, poza tym szybkość reakcji jest mniejsza.

Prężność rozkładowa  $Fe_2/SO_4/3$  nie pozwala osiągnąć dużego %  $SO_3$  niżej  $625^\circ$ , zaś warunki równowagi powyżej  $625^\circ$ . Ta ostatnia temperatura jest optymalna /Rys.118/.

Działanie  $Fe_2O_3$  tłumaczy przechodzeniem:





Rys. 118.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  używa się w postaci wypałów pirytowych.

Wydajność, dzięki wysokiej temperaturze, wynosi ledwie 75%.

Zatrucia:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  jest bardzo mało czuły na nie; naj- silniej działa  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{As}_4\text{O}_6$  nie jest szkodliwy, a nawet przeciwnie, korzystny, bo daje związek z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , działają- jący kontaktowo. Pył też nie szkodzi i dlatego gazów nie trzeba odpylać, za to trzeba wykończyć reakcję na platynie z powodu małej wydajności reakcji na  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Zastosowanie jest małe,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wyszedł z użycia, za- letą jego jest taniość.

K o n t a k t z t l e n k i e m w a n a d u. Podobny jest do żelazowego, ale nie posiada jego wad. Działa sprawnie już w niskich temperaturach i jest bar- dzo mało wrażliwy na zatrucia.

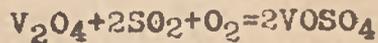
dzo mało wrażliwy na zatrucia.

Temperatura działania może być taka sama, co dla Pt /400-450°, szybkość reakcji "na oko" 150 razy mniejsza. Dlatego ilość kontaktu musi być odpowiednio większa, co jednak kalkuluje się taniej od platyny.

Teoria działania:



Siarczan bezw. wanadowy wanadyli;



Reakcja sprowadza się do przechodzenia  $\text{V}_2\text{SO}_4$  w  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Zastosowanie tych kontaktów wzrasta coraz bardziej; kontakt wanadowy zagraża platynowemu, stwarza również konkurencję metodzie komorowej w jej własnej dziedzinie, tj. w otrzymywaniu kwasów rozcieńczonych.

Zagadnienia technologiczne metody kontaktowej sprowa-

dzają się do trzech:

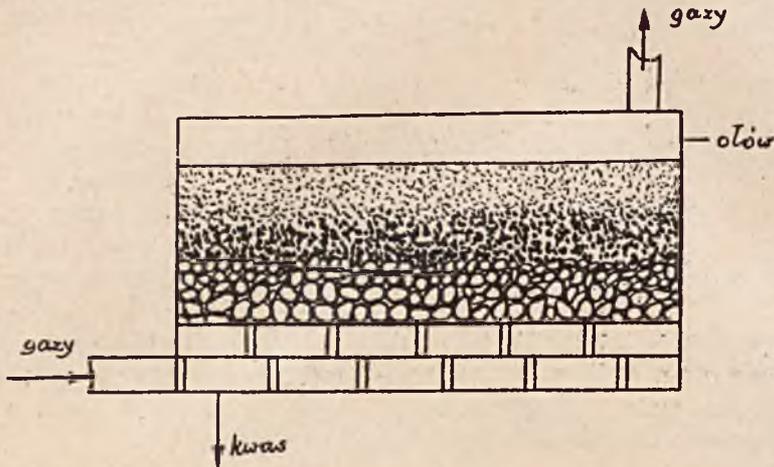
1/ O c z y s z c z a n i e g a z ó w o d b y w a się w stadiach:

a/ Spalanie siarki przy silnym mieszaniu /siarka niesie  $\text{As}_4\text{O}_6$ / i odpylanie w aparacie Cottrell a,

b/ O c h ł o d z e n i e np. w wieżach podobnych do wież Glovera o ścianach z ołowiu, wyłożonych kwarcytem i zraszanych rozc. zimnym  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Gazy oziębiają się do ok. 40° i nasycają wodą. Skutkiem oziębienia wydzielą się  $\text{As}_4\text{O}_6$ , który częściowo jako mgła zostaje w gazach. Przemywa się gazy w drugiej wieży z koksem zraszany kwasem słabszym, przy czym pozbywają się one  $\text{As}_4\text{O}_6$  rozpuszczającego się w kwasie. Potem idą gazy do skrzynek koksowych, zawierających u dołu gruby koks /średnica ok. 25 cm. / u góry drobny /ok. 0,3 cm./ /Rys. 119/. Zatrzymują one resztę  $\text{As}_4\text{O}_6$  i mgłę  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Czyści się je przemywając zimną wodą. Kury nie mogą być z żelaza, bo powstawał by wodor i  $\text{AsH}_3$  z  $\text{As}_4\text{O}_6$ .

c/ Suszenie w wieży z kwasem 66°Be do zawartości

mniejszej od 1 gr.  $H_2O/m^3$ . Po suszeniu następuje mała wieżyczka od mgły, a za nią wentylator, który z jednej strony ssie, z drugiej tłoczy gazy, ponieważ opory są duże.



Rys. 119.

2/ Reakcja utlenienia kontaktowego.- Szybkość reakcji początkowo duża, maleje w miarę wytwarzania się  $SO_3$ . Ponieważ reakcja jest silnie egzotermiczna, więc temperatura może wzrosnąć za bardzo i wydajność się obniży. Stosuje się środki zaradcze np. aparat dzieli się na dwie części: 1/ do zapoczątkowania reakcji ze słabym kontaktem, 2/ do wykończenia z silnym, albo daje się 2 oddzielne aparaty. Przed aparatem daje się podgrzewacz do zapoczątkowania działania. Dla regulacji temperatury można wprowadzać część gazów zimną. Bardzo szkodliwe jest przegrzewanie, które powoduje rekrytalizację kontaktu.

3/ Absorpcja  $SO_3$  nastęrczała wielkie trudności, bo  $SO_3$  nie pochłania się w czystej wodzie, dając mgłę. Dlatego trzeba pochłaniać  $SO_3$  w kwasie. Najbardziej odpowiednie stężenie kwasu wynosi 98,3%, prężność  $SO_3$  jest najmniejsza nad takim kwasem. Dolewa się doń kwas rozcieńczonego w miarę pochłaniania  $SO_3$  tak, aby stężenie wynosiło stale 98,3% /analogia do aparatu Clayton-

Pauling 'a/.

Przy fabrykacji oleum można pochłaniać w kwasie  $\text{SO}_3$  tylko wtedy, jeśli jego ciśnienie cząstkowe jest większe od prężności  $\text{SO}_3$  nad kwasem. Przy 8%  $\text{SO}_3$  w gazach nie można otrzymać silnego oleum; wtedy trzeba mieć  $\text{SO}_3$  bardziej stężony, np. z rozkładu oleum słabszego. Podwyższona temperatura wzmagą prężność  $\text{SO}_3$ , więc utrudnia absorpcję. Ponieważ reakcja jest egzotermiczna, więc szybkość absorpcji musi być mała, a powierzchnia zetknięcia nieduża. Stosuje się absorpcję powierzchniową, w której zetknięcie  $\text{SO}_3$  z cieczą zachodzi tylko na powierzchni, wystarcza tu chłodzenie naturalne; absorpcję bełkotkową, przy czym trzeba chłodzić wodą; absorpcję wieżową, przy silnym chłodzeniu kwasu między wieżami, lub tylko na końcu systemu, gdzie jest już mało  $\text{SO}_3$ .

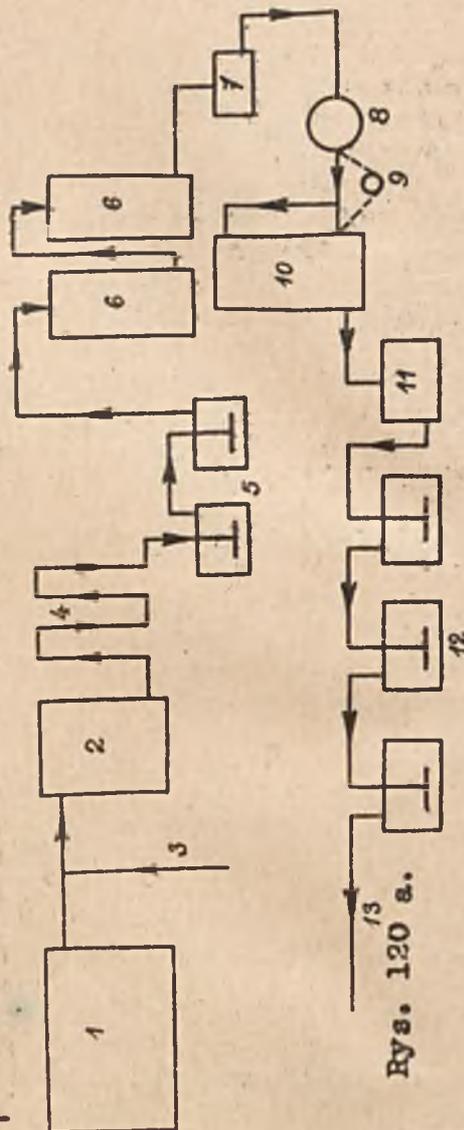
Metoda badenska /B.A.S.F./. /Rys. 120/.

Metoda ta opracowana została przez Kniettscha. Schemat na rysunku: 1/ piec pirytowy, 2/ odpylanie w komorach pyłowych, 3/ wprowadzanie pary wodnej dla zmieszania gazów, co powoduje spalanie mgły siarki unoszącej  $\text{As}_4\text{O}_6$ . Za tym miejscem stosowano również absorbery z gliną ziarnistą pochłaniającą  $\text{As}_4\text{O}_6$ , 4/ chłodnik z rur ołowianych, 5/ wymywanie gazów w płuczkach bełkotkowych /próba Marscha z gazem przeprowadzanym 24 godz. przez  $\text{NaHCO}_3$ , próba optyczna na mgłę w rurze 60 metr. długości, 6/ wieże suszące z  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 7/ rozbijanie mgły  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 8/ wentylator z kotłem do wyrównania ciśnienia, 9/ podgrzewacz uruchomiany tylko dla zapoczątkowania procesu. 10/ aparat kontaktowy B.A.S.F. z szeregiem rurek, w których azbest platynowany leży na sitach. Siatka podpierane są przez rurki nasadzone na pręt środkowy. Gazy idą głównie z dołu do góry na zewnątrz rurek, chłodząc je, po czym ogrzane przechodzą przez rurki w dół. Część regulowaną gazów można wpuścić z góry, dla zmiany temperatury, 11/ chłodnik, 12/ absorbery bełkotkowe przeciwprądowe do oleum, czasem na końcu wieże do kwasu słabszego /98%/ wreszcie łapacz mgły i komin.

Metoda Tentelewa. /Rys. 121/.

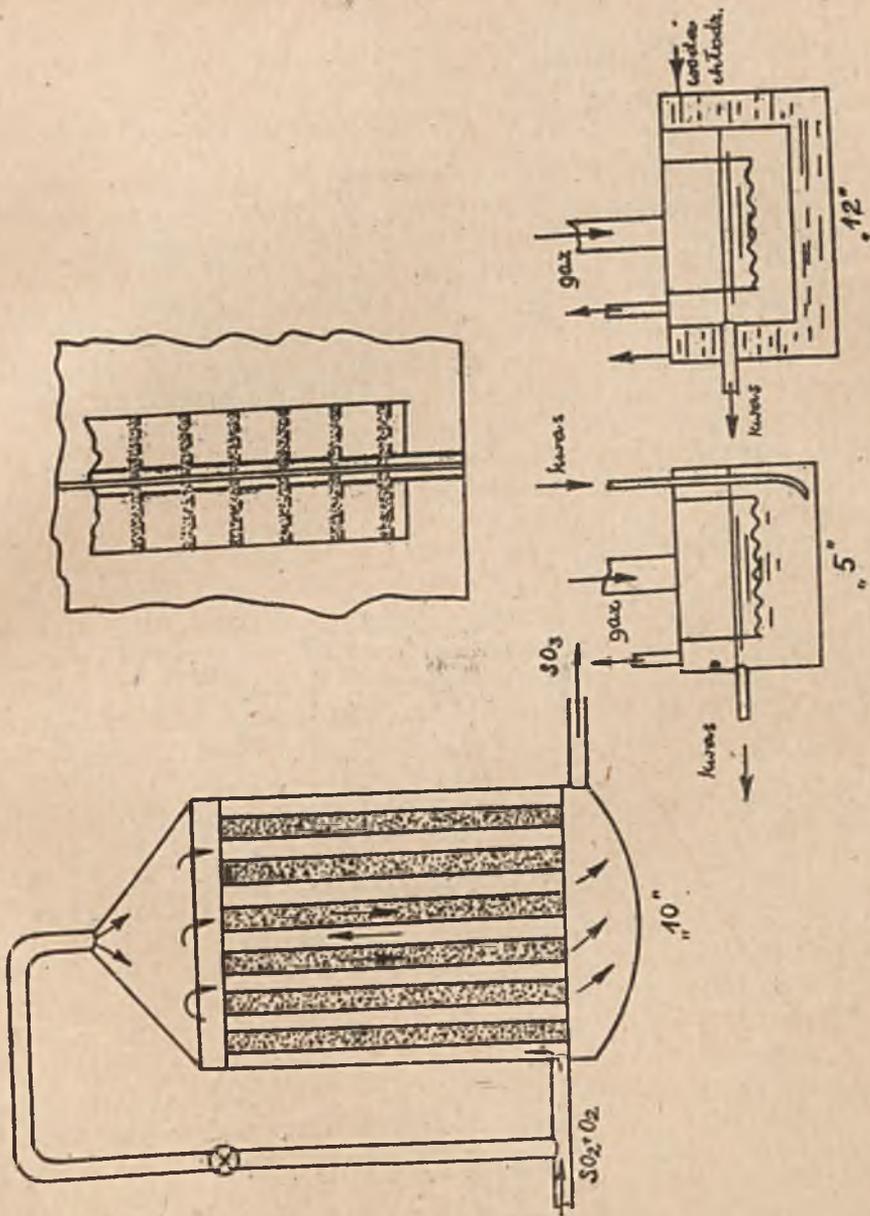
1/ Piece pirytowe. 2/ Bardzo duże komory pyłowe.

Siarka spala się tu bez wdmuchiwania pary  $H_2O$ . 3/ Chłodnik Tentelewa /rysunek "3"/ w postaci wieży ołowianej, którą przenikają prostokątne rury z wodą bieżącą. Woda przelewa się z jednej strony płaszcza wodnego na drugą. Kondensują się tutaj pary  $H_2SO_4$  i zmieszane z pyłem spływają w dół. Odprowadzenie jest hydrauliczne. 4/ Skrzynki koksowe: pierwsza z grubym koksem, gazy idą do góry, druga z drobnym koksem, gazy dążą w dół. 5/ Płuczka Tentelewa /rysunek/ zbudowana na wzór kolumny rektyfikacyjnej, zawiera roztwór  $NaOH$ , który z  $SO_2$  daje siarczyn działający jako antychlor. Górny kloz jest więcej podniesiony, w celu ułatwienia absorpcji, 6/ Filtr koksowy do mgły. 7/ Trzy wieże suszące ze stęż.  $H_2SO_4$ . 8/ Zbiorniki do wyrównania ciśnienia przed pompą i po pompie. 9/ Pompa. 10/ Wymienik ciepła, w którym gorące gazy z kontaktu /ilość regulowana/ podgrzewają gazy zimne. 11/ Aparat kontaktowy: w górnej warstwie powierzchnia kontaktu jest duża i specjalne występy promieniują ciepło reakcji, to przeciwdziała przegrzewaniu. W dolnej części kontakt jest bardziej ścisły dla wykończenia reakcji. 12/ Chłodnik. 13/ Absorpcja w płuczkach Tentelewa /jak "5"/. Na końcu łapacz mgły /14/ i komin /15/.

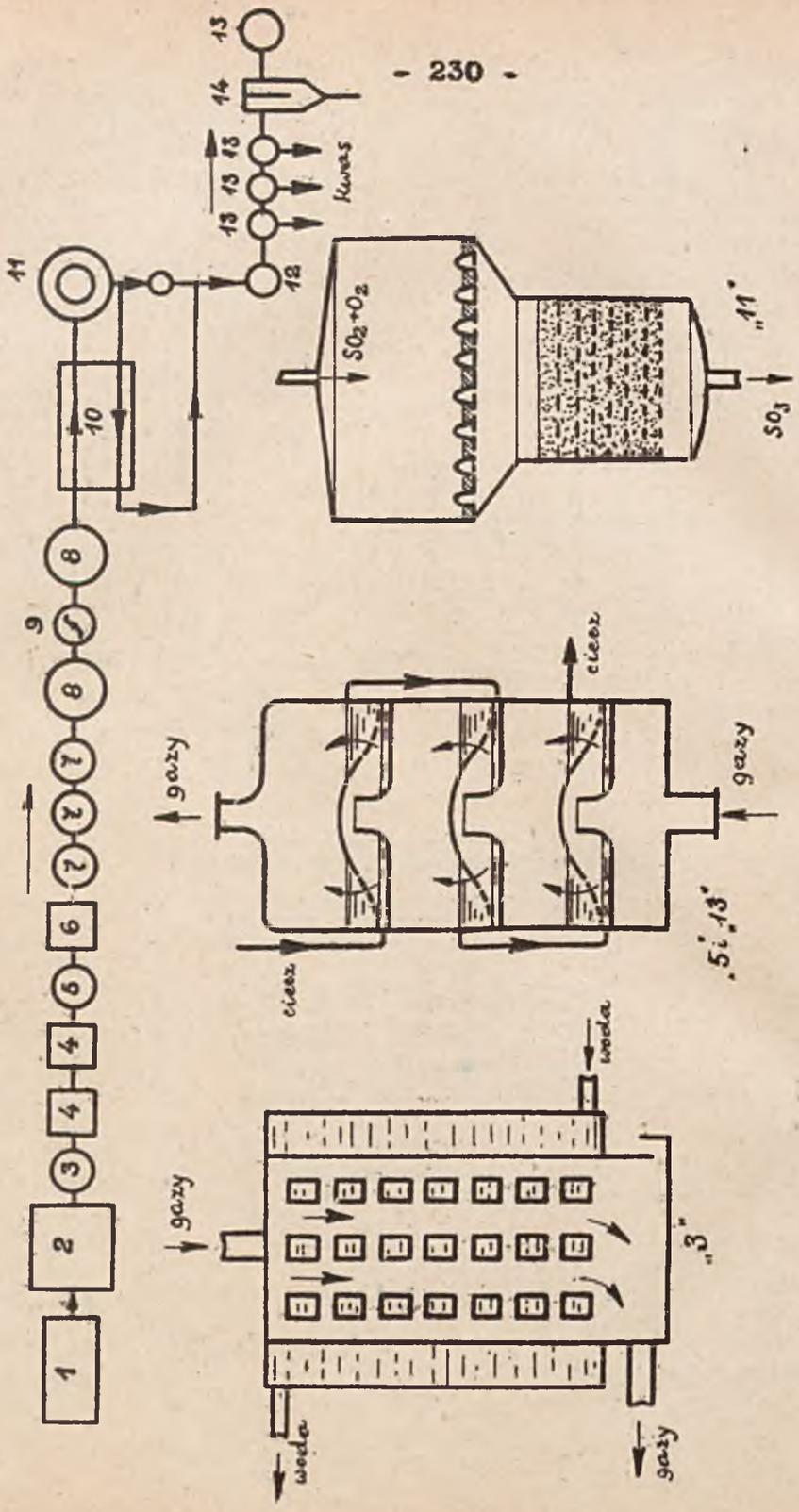


Rys. 120 a.

Metoda Höchst a/M. /Meister, Lucius, Brüning/ Stosuje podział reakcji na dwa szybkie i niezupełnie wydajne



Rys. 120 b.



Rys. 121.

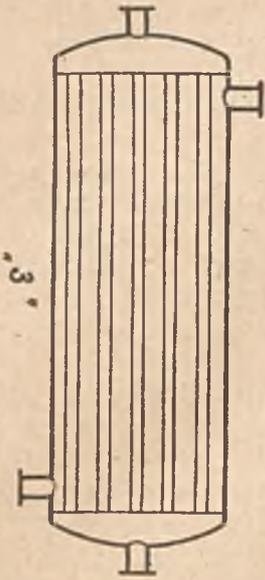
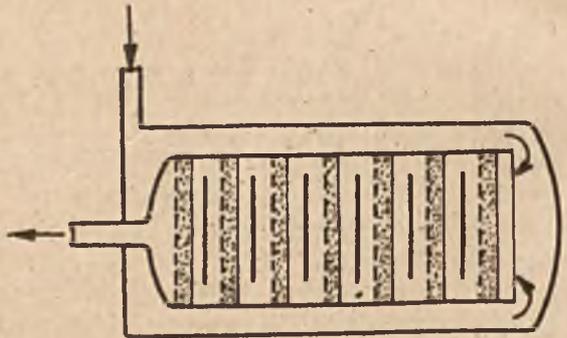
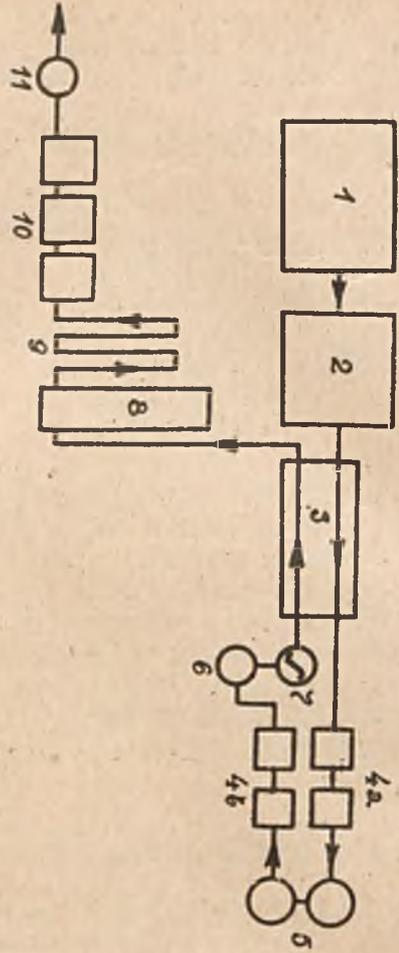
procesy w dwóch oddzielnych aparatach kontaktowych /90% i 90%, razem 99%/. Regulacja temperatury nie jest tutaj ważna tak, jak przy jednym aparacie.

Metoda Grillo-Schröder'a /Rys.122/ Stosuje kontakt na

$MgSO_4$ . Jest on bardzo trwały /ok. 10 lat/ i daje się łatwo regenerować. Odbywa się to mniej więcej co  $\frac{1}{2}$  roku. Grubość warstwy kontaktu wynosi około 1 cm. Leży on na sitach, blachy zmuszają gazy do równomiernego przepływu. Dawniej gazy wchodziły dołem, dziś górą, podobnie jak w metodzie Badeńskiej. Rolę wymiennika ciepła spełnia płaszcz aparatu. Schemat: 1/ Piec pirytowy, 2/ Komora pyłowa, 3/ Wymiennik ciepła do ogrzania gazów idących na kontakt ciepłym gazów pirytowych. Jednocześnie działa jako chłodziak. Dawniej dawano wymiennik jak u Tentelewa, 4a/ Skrzynki koksowe jako filtry, 5/ Wieże z wypełnieniem ceramicznym lub koksowym zraszonym  $H_2SO_4$  / odmywanie As/, 4b/ Skrzynki koksowe do mgły, 6/ Suszenie w wieży /lub 2-ech wieżach/ ze stęż.  $H_2SO_4$ , potem wymiennik ciepła, wentylator /7/ i /8/ Aparat kontaktowy, 9/ Chłodziak rurowy, 10/ Absorpcja powierzchniowa /11/ Na zakończenie absorpcji wieża zraszana kwasem i komin. Ten system pracuje u nas w Trzebinii i na Śląsku.

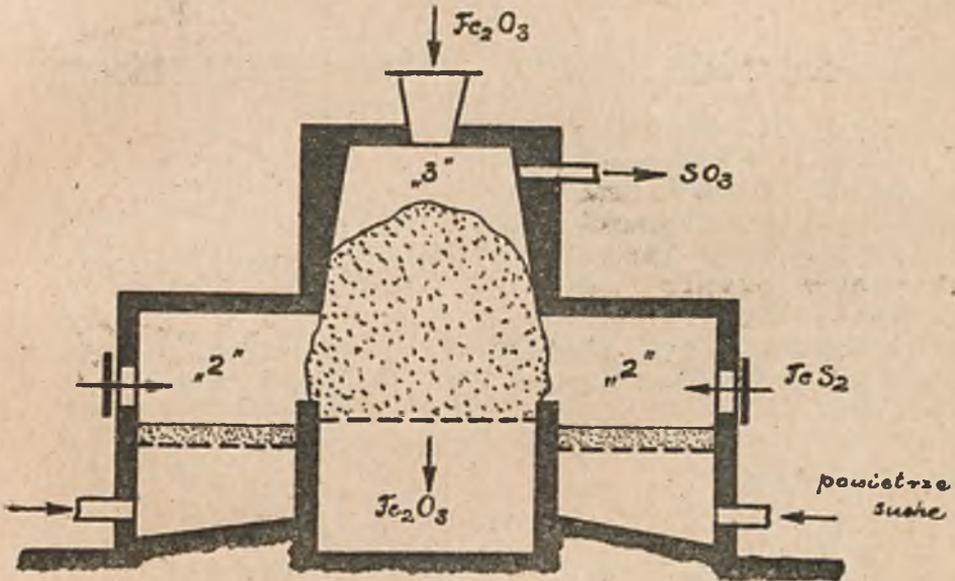
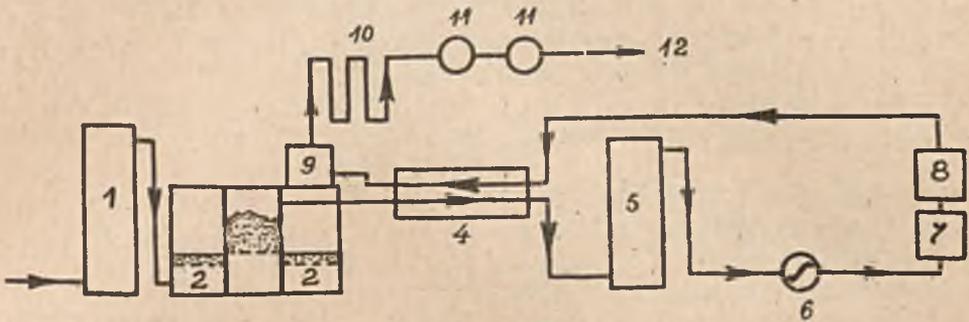
Metoda Mannheimska /Rys.123/ Stosuje się w pierwszej

fazie jako kontakt  $Fe_2O_3$ , w drugiej fazie Pt. Ponieważ  $Fe_2O_3$  czuły jest na wilgoć, więc powietrze przeznaczone do spalania osusza się. Schemat: 1/ Wieża ze stęż.  $H_2SO_4$  do suszenia powietrza. Powietrze trzeba osuszyć od ok. 12 gr.  $H_2O$  / $1 m^3$ / normalna zawartość wilgoci / do mniej niż 1 gr.  $H_2O$  /  $1 m^3$ , 2/ Piec pirytowy musi być bardzo szczelny, aby nie zasysał wilgoci. Uszczelniony jest azbestem i posiada płaszcz metalowy. Komunikuje się bezpośrednio z aparatem kontaktowym /3/ z  $Fe_2O_3$ . Tlenek żelazowy dostarcza się jako wypałki górą i co pewien czas osypuje się go przez ruszt, gdy się zabrudzi. Arsen tutaj nie szkodzi, a pomaga, dając arsenian żelaza, dobry jako kontakt, pył też nie szkodzi, tak, że jest to jednocześnie odpylanie gazów dla platyny. Temperatura reakcji wynosi około  $700^\circ$ , wydajność ok. 66%. Nieco arsenu zostaje w gazach i usuwa się go przy absorpcji  $SO_3$  i dalej. 4/ Wymiennik ciepła, jak



RyB.122.

w met. Grillo-Schröder'a. 5/ Wieża absorpcyjna z żelaza ze stęż.  $H_2SO_4$ . Większa część arsenu przechodzi do kwa-



Rys. 123.

su, kwas jest nieczysty i przechowuje się go oddzielnie. 6/ Wentylator. 7/ Skrzynka koksowa do mgły. 8/ Skrzynka z żużlem zawierającym  $CaS$ , który wiąże resztę arsenu. 4b/ Wymiennik ciepła podgrzewa gaz przed platyną, zwykle to nie wystarcza i trzeba podgrzewać gazy przez dodatkowe palenisko. 9/ Aparat kontaktowy z platyną w tym samym obmurowaniu, co aparat z  $Fe_2O_3$ . 10/ Chłodnik. 11/ Absorpcja powierzchniowa

lub wieżowa i 12/ do komina. Drugi kwas jest czysty.

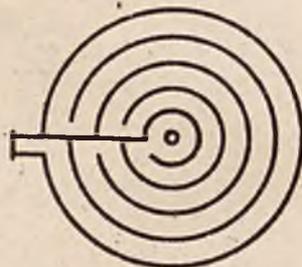
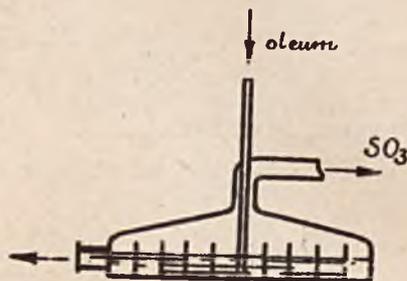
Zastosowanie tej metody maleje, bo kwas jest nieczysty, a mimo to platyny musi być dużo. Dziś już nie buduje się nowych instalacji Mannheimskich. U nas pracuje w ten sposób fabryka w Zgierzu.

Metoda wanadowa jest meto-

dą przyszłości. W Polsce zbudowano według niej fabrykę w Toruniu i w Kielcach, próby zastosowania tej metody podjęły również i inne fabryki.

Fabrykacja silnego oleum.

Jak wyżej objaśniano, należy uzyskać wysokoprocentowy gaz  $SO_3$  i pochłoniąć go w  $H_2SO_4$ . Do otrzymania  $SO_3$  służą panwie, w których labiryntem płynie oleum. Ogrzewanie jest przepływowe od spodu gazami spalinyowymi, gazy uchodzą góra. /Rys.124/.



Rys. 124.

Uwagi ogólne.

Z a s t o s o w a n i a  $H_2SO_4$  są bardzo liczne: Kwasy bardzo mocne służą do sulfonowania, wyrobu kwasu chlorosulfonowego /fabrykacja sacharyny/, do nitrowania, stężenia, suszenia, wyrobu materiałów wybuchowych, estryfikacji, w metalurgii srebra i złota.

Kwasy słabe /92-96%/ służą do wyrobu innych kwasów;  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $CH_3COOH$ , do oczyszczania nafty, ozokerytu, olejów etc.

Kwasy słabe np. komorowy, używa się do wyrobu superfosfatów i  $NH_4/2SO_4$ . Te obie role są zagrożone: superfosfat spotyka groźnych konkurentów w postaci innych nawozów fosforowych,  $NH_4/2SO_4$  robi się też z gipsu.

Poza tym do fabrykacji słabych kwasów, siarczanów metali, do ogniw elektrycznych i akumulatorów /wolny od As Cu i Fe, musi zawierać mniej niż 0,008% Fe. w przeciwnym razie daje straty prądu, rozładowując akumulator/.

Kwasy bardzo rozcieńczone stosują się w przemyśle spożywczym /cukier skrobiowy, drożdżownię/ do bejcowania blach, do niszczenia zielska etc.

Produkcja stale wzrasta, statystyki są niepewne, bowiem istnieje zamęt z przeliczaniem różnych procentów, poza tym wynikają się statystyce wielkie ilości kwasu zużywane na własne potrzeby fabryk. Polska stoi na 8 miejscu światowej produkcji; pierwsze zajmują : U.S.A., Niemcy, Francja i Anglia.

Podział surowców : w Europie używa się niemal wyłącznie siarczki, w U.S.A. przeważnie siarkę, 20% produkcji światowej pochodzi z siarki.

Stosunek metod komorowej i kontaktowej: są one obecnie w równowadze . Powstają fabryki pracujące pod obu metod. Wprowadzanie kontaktów wanadowych może zagrozić metodzie komorowej.

W Polsce był niedomiar  $H_2SO_4$  / wbrew twierdzeniu Waesera/, budowano nowe fabryki /Kielce, Toruń/. Kryzys rolniczy odwrócił sytuację: obecnie mamy nadmiar  $H_2SO_4$  i fabryki słabsze stoją. Na ogół przeważa metoda komorowa.

PRZEMYSŁ SIARCZANÓW I HCl.

Literatura:

F. Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie 1930;  
Aluminiumverbindungen : 1,262; Kite:  
6,551;  
Natriumchlorid: 8,45; Salzsäure: 9,52;

Ost.Rassow: Lehrbuch der chemischen Technologie 1932,204.

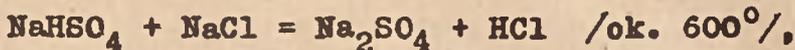
B. Waaser: Schwefelsäure, Sulfat, Salzsäure.

Laury: Hydrochloric acid and sodium sulfate .

Muspratt 's Chemie, Ergänzb. II.2.915.

Przegląd metod.

1/ P r z e m y s ł HCl i Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rozwinął się dzięki zapotrzebowaniu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> do metody Leblanc a. Ponieważ podstawą są następujące reakcje:



więc powstają tutaj zawsze równoważne ilości dwu produktów, na które trzeba znaleźć zbyt. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> łatwo przechowywać, HCl trudno, bo niszczy on naczynia i zajmuje dużo miejsca, dlatego o ile HCl nie ma zbytu, trzeba fabrykację przerwać. Dzisiaj ten przemysł upada bo:  
1/ Metoda Leblanc a już się nie stosuje, 2/ HCl i Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> produkuje się też innymi metodami konkurencyjnymi.  
3/ Popyt na HCl się zmniejsza /upadek metody Weldona, Deacon a i rozwój elektrolizy NaCl/.

2/ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> z soli potasowych, np. z karnalitu zanieczyszczonego kizerytem /Stassfurt/. Przy ługowaniu karnalitu otrzymujemy roztwór odpadowy na-

sycony, zawierający NaCl i MgSO<sub>4</sub>. Po obniżeniu temperatury do 0°C rozpuszczalność Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zmniejsza się znacznie, przy czym sól ta się strąca w ilości ok. 90%. Rozpuszczalność Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10 H<sub>2</sub>O w 0° wynosi 12 : 100, w 290 100 : 100. Naprzód pracowano prymitywnie tylko w mroźne noce, potem oziębiano roztwór sztucznie. Zużycie "zimna" na 1 m<sup>3</sup> ługu wynosi ok. 300 Kcal, wydajność: 180 kg. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10 H<sub>2</sub>O.

3/ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> z /NH<sub>4</sub>/<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, jako produkt uboczny przy wytwarzaniu NH<sub>4</sub>Cl:

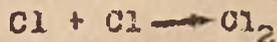


4/ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> z j e z i o r np. w U.S.A. lub w okolicach morza Kaspijskiego. - Metody /3/ i /4/ mają małe znaczenie.

5/ HCl s y n t e t y c z n y z H<sub>2</sub> i Cl<sub>2</sub>. Mamy nadmiar chloru z rozwiniętego przemysłu wojennego, jako drugi produkt elektrolizy NaCl, obok NaOH, próbujemy robić zeń HCl. Tę metodę stosuje kilka fabryk elektrolitycznych.

Reakcja: H<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub> ⇌ 2HCl +44 Kcal. przebiega na świetle i wobec wilgoci wybuchowo. Temperatura reakcji adiabatycznej przy 100% wydajności wynosi 2500°, jednak wpływ wysokiej temperatury nie pozwala jej przebiegać do końca; przy ok. 1½% niezmiennych H<sub>2</sub> i Cl<sub>2</sub> temperatura osiąga 2300°. Początek gwałtownej reakcji na świetle zachodzi już w niskiej temperaturze, nawet bez wody, w ciemności ok.400°, wobec wilgoci ok.270°.

Reakcję łączenia H<sub>2</sub> i Cl<sub>2</sub> tłumaczy nam teoria reakcyj łańcuchowych i przypuszczalnie przebiega:





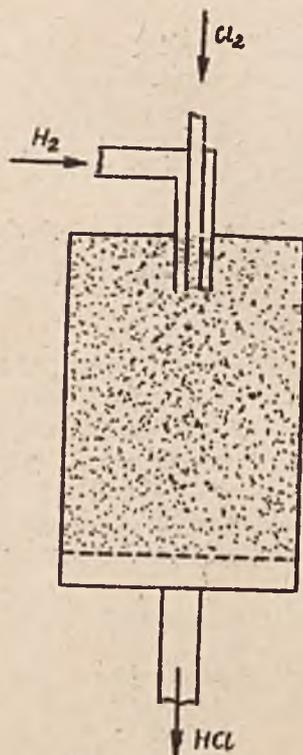
Podobnie reakcją łańcuchową tłumaczymy przebieg palania paliwa. Ścianki naczynia mogą wpłynąć na reakcję. /patrz Rocznik Chemii list.1937 /.

Aparatura: /Rys.125/: stosuje się palnik z kwarcu wypełniony paloną gliną, grafitem i tp. ciałami odpornymi na chlor. Spala się  $Cl_2$  z 20% nadmiarem  $H_2$ . Sole  $l$ , Zn, węgiel drzewny etc. katalitycznie przyspieszają reakcję. Niebezpieczeństwo wybuchu grozi wtedy, gdy chlor zgaśnie: tworzy się mieszanina wybuchowa z wodorem, która po zapaleniu wybuchu. Dlatego daje się palnik dodatkowy, palący się stale, który nie dopuszcza o zgaśnięcia chloru.

6/ P r ó b y u t l e -  
i a n i a  $SO_2$  p r z e z  
 $l_2$  z a w i o d ł y, b o w i e m t r u d -  
o r o z d z i e l i ć  $SO_3$  i  $HCl$ .

7/  $HCl$  j a k o p r o -  
u k t u b o c z n y  
r z y c h l o r o w a -  
i u, n p.  $C_6H_6$  etc. /Moś-  
i c e/ j e s t w o l n y o d a r s e n u  
t e ż k o n k u r u j e z  $HCl$  o t r z y -  
w a n y m z  $NaCl$ .

8/ M e t o d a H a r -  
r e a v e s ' a s t o s u j e  
o z k ł a d  $NaCl$  n a  $Na_2SO_4$  i  $HCl$   
l e k w a s e m s i a r k o w y m, a m i e -  
z a n i n ą  $SO_2$ ,  $O_2$  i  $H_2O$ :



Rys. 125.

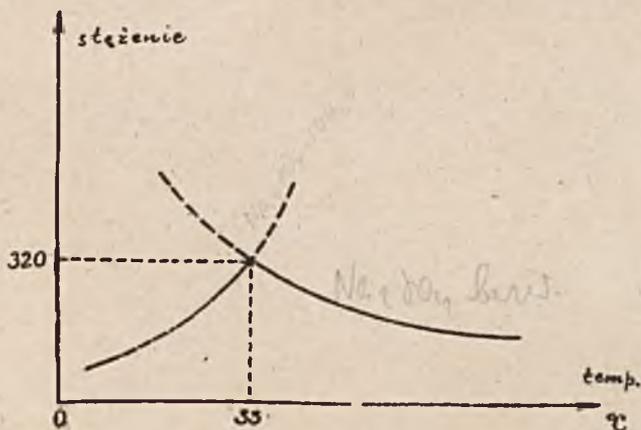
Gazy pirytowe z nadmiarem powietrza miesza się parą wodną i przepuszcza przez sprasowany w cegiełki  $NaCl$  umieszczony w baterii

10 cylindrów żelaznych. Stosujemy obieg cykliczny i przeciwprąd, działa na raz 8 cylindrów, 2 się ładuje. Reakcja trwa około 3 tygodni; środkowe cylindry utrzymują temperaturę kosztem ciepła reakcji, skrajne trzeba ogrzewać, a środkowe w miarę potrzeby chłodzić, by nie nastąpiło stopienie mieszaniny NaCl z  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  /t.t. ok. 6000/. Temperatura reakcji wynosi ok. 500°C. Aparatura opłaca się tylko do dużego przerobu. Gazy są mocne /10% HCl/, wentylator musi pokonać opory.

### Własności produktów .

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  może występować w kilku odmianach: jako bezwodny, z  $1\text{H}_2\text{O}$ , z  $2\text{H}_2\text{O}$ , z  $7\text{H}_2\text{O}$ , z  $10\text{H}_2\text{O}$ . Bliżej spotykamy się z bezwodnym /tak zwanym "sulfat" / oraz z dziesięciowodnym /sól glauberska /. Jest ciałem stałym bezbarwnym, rozpuszczalnym w wodzie.

Rozpuszczalność zależy od temperatury.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  jest trwały od 33° wzwyż, rozpuszczalność jego maleje ze wzrostem temperatury.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  jest trwały niżej 33°, rozpuszczalność jego rośnie z temperaturą /Rys.126/. Odcinki kreskowane odpowiadają stanom nietrwałym.



Rys. 126.

Temperatura topl.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wynosi  $884^\circ\text{C}$ .

$\text{NaHSO}_4$  również jest stały i rozpuszczalny w wodzie. Ważną cechą jest jego temperatura topl. ok.  $150^\circ$ ; pozwala to na spuszczenie  $\text{NaHSO}_4$  z pieca w stanie ciekłym, oraz na pracę ciągłą.

$\text{HCl}$  jest gazem; bardzo znacznie rozpuszcza się w wodzie /  $1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$  rozpuszcza w  $0^\circ$  ok.  $500 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$ , tj. ok. 0,82 gr. pod ciśn. 760 mm. /. Temperatura ma ujemny duży wpływ na rozpuszczalność. W normalnych warunkach można dojść do 45% roztworu  $\text{HCl}$ , jeśli gaz jest 100%. Przy mniejszym ciśnieniu cząstkowym  $\text{HCl}$  kwas powstanie słabszy. Najsilniejsze gazy otrzymywane w technice zawierają ok. 90%  $\text{HCl}$  / z pieców mechanicznych /, średnio do 21%  $\text{HCl}$  / z panwi / albo do 3% / z mufli /.

Reakcja rozpuszczania  $\text{HCl}$  w wodzie jest egzotermiczna, więc absorpcja musi być bardzo powolna, aby temperatura nie podniosła się i nie pogorszyły warunki pochłaniania. Powierzchnia zetknięcia musi być jak najmniejsza i przepływ powolny.

Stężanie roztworów  $\text{HCl}$  przez odparowanie nie jest możliwe, bo dają one mieszaninę azeotropową, / posiadającą najwyższą temperaturę wrzenia /, o składzie ok. 20%  $\text{HCl}$ .

Roztwór wodny  $\text{HCl}$  ma własności bardzo silnego kwasu, silniejszego od  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dymi na powietrzu. Handlowy kwas solny zawiera ok. 35%  $\text{HCl}$  / 20 -  $22^\circ\text{Be}$  /.

Kwas solny działa na metale, rozpuszczając je z wydzieleniem wodoru. Ponieważ nie ma metalu dość taniego, a odpornego na  $\text{HCl}$ , więc stosuje się przewody, naczynia kondensacyjne, przesyłacze i t.p. z kamionki uszczelnionej kaolinem ze smołą. Być może, że zupełnie czysty glin będzie odporny na  $\text{HCl}$ , dotąd jednak tak czystego nie otrzymujemy. *Tabela nie widać rozpuszczenia HCl*

#### Zastosowania:

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ : do wyrobu szkła, ultramaryny, szkła wodnego, celulozy siarczanowej, w medycynie.

Zanieczyszczenia mogą wynosić maksymalnie: 1%  $H_2SO_4$ ; 0,5%  $HCl$ ; 0,1%  $Fe$ . Do szkła dobrego, np. lustrzanego zawartość  $Fe$  nie może przewyższać 0,01%.  $Na_2SO_4$  jest produktem bardzo tanim i przewóz jego nie opłaca się, zwłaszcza 10-cio wodnego, który posiada balast wodny /otrzymywany z soli  $Mg$ /.

$NaHSO_4$  używa się do wyrobu sztucznego jedwabiu /Tomaszów/, oraz w przemyśle włókienniczym.

Zanieczyszczenia stanowią:  $H_2SO_4$  i  $Na_2SO_4$ .

$HCl$ : do wyrobu chlorków, np.  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $BaCl_2$ , do bejcowania metali, lutowania, regenerowania węgla w cukrowni, do wyrobu kleju, barwników /chlorowodorki amin/, redukcji związków nitrowych, do przemysłu spożywczego.

Zanieczyszczenia:  $SO_3$ ,  $Fe$ ,  $As$ . Do przemysłu metalowego i spożywczego  $HCl$  nie może zawierać  $As$ , do innych  $SO_3$  i  $Fe$ . Dawne główne zastosowania  $Na_2SO_4$  /wyrób sody Leblanc a/ i  $HCl$  /wyrób chloru/ dzisiaj są nieaktualne.

### Wytwarzanie $HCl$ z $NaCl$ i $H_2SO_4$ .

#### S u r o w c e:

##### $NaCl$ .

Występowanie: 1/ w pokładach solnych /u nas: Wieliczka, Bochnia, Wapno, Inowrocław, Ciechocinek, Busk/. 2/ W wodzie morskiej jako główny składnik /ok.2,7%/, oprócz niej występują tam jony  $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $K^+$  oraz  $SO_4^{--}$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$  i inne w małych ilościach. 3/ W solankach, naturalnych roztworach wodnych z przewagą  $NaCl$  /Inowrocław, Ciechocinek, Busk i inne/. Otrzymujemy też sztuczne solanki przez zalanie pokładów wodą i pompowanie roztworu.

Otrzymywanie z pokładów odbywa się sposobami górniczymi /Wieliczka, od XI wieku/ z pozostawieniem filarów dla podtrzymywania sklepienia. Rozróżnia się 3 gatunki soli: 1/ sól szybikowa-98,5%  $NaCl$ , 2/ zielona-97,5%. 3/ śpiżowa - 95,3%. Najczystsza jest sól z Wapna . niemal taka sama dobra z Wieliczki. Gorsze gatunki

Techn.chem.nieorg.

nadają się do eksploatacji tylko jako sztuczne solanki.

Otrzymywanie z morza opiera się tylko przez odparowanie naturalne ciepłem słońca, np. w południowej Francji. Wodę wprowadza się do szeregu płaskich zbiorników tarasowo połączonych, pompując coraz wyżej w miarę parowania. Z początku osiada glina,  $\text{CaSO}_4$ , stężenie wzrasta. Przy  $25^\circ\text{C}$  wydziela się sól stołowa, potem sól do mięsa, sól przemysłowa i wreszcie przy  $33^\circ\text{C}$  "sal mixte", tj. mieszanina  $\text{MgSO}_4$  z  $\text{NaCl}$ , która służy do otrzymywania  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Z ługu pokrystalicznego można otrzymywać związki potasu i bromu.

Otrzymywanie z solanek naturalnych i sztucznych odbywa się przez stężanie dwoma sposobami: 1/ przez dodanie soli stałej, 2/ przez odparowanie na tężniach, przy czym osadza się  $\text{CaSO}_4$ , lub odparowanie nad ogniem /"warzenie"/. Potrzebną solankę czerpie się ze źródeł słonych /Ciechocinek/, lub wymywa wodą w sposób analogiczny do metody Frasch a. Takie instalacje istnieją u nas w Baryczu pod Wieliczką i w Solnie pod Inowrocławiem.

Odparowanie na ogniu odbywa się: 1/ w płaskich panwiach z blachy żelaznej, w kilku fazach. Naprzód wydzielają się zanieczyszczenia, roztwór przechodzi do drugiej panwi, gdzie krystalizuje  $\text{NaCl}$ . Wielkość kryształów zależy od temperatury; im temperatura niższa, tym kryształy są większe. Sól wyczerpuje się i suszy na płytach pochyłych, umieszczonych obok panwi. 2/ W wyparce wielodziałowej, co daje wielką oszczędność paliwa.

Aby wytrącić sole wapnia, dające kamień kotłowy, dodaje się przed odparowaniem  $\text{Ca}/\text{OH}/_2$ , a potem  $\text{NH}_4/2\text{CO}_3$ , albo sody. Dna naczyń są stożkowe, w celu łatwego usuwania soli. Ługi pokrystaliczne zawierają  $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$  i mogą być użyte do otrzymywania soli bydłowej. Sól odwirowuje się i suszy, oczyszcza się ją czasem przez stopienie.

Zastosowanie soli: poza fabrykacją  $\text{HCl}$  i  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  stosuje się  $\text{NaCl}$  do celów spożywczych dla ludzi /ok. 8 kg/głowę i rok/ i zwierząt, do wysalania barwników, do elektrolizy /wyrób  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Cl}_2$ /, do fabrykacji sody

metodą Solvay'a.

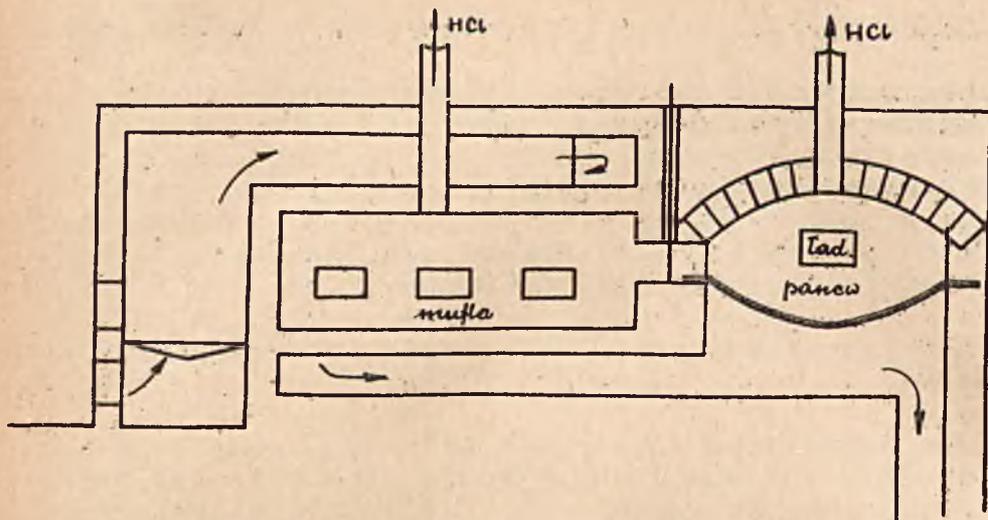
Zanieczyszczenia: do celów chemicznych sól musi być czysta, zwłaszcza do elektrolizy, mniej czysta dla zwierząt. Ponieważ opłaca akcyzę, więc do celów przemysłowych szał się ją tym, co się potem z niej robi, np.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sodą, amoniakiem,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  etc. Sól najczęściej zawiera chlorek magnezu, od którego wilgotnieje na powietrzu.

$\text{H}_2\text{SO}_4$  : Stosuje się kwas gloverowy /60°Be, tj. ok. 80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /.

A p a r a t u r a : P i e c e p ł o m i e n n e. Reakcja  $\text{NaCl}$  z  $\text{H}_2\text{SO}_4$  przebiegała w nich przy bezprzeponowym ogrzewaniu gazami spalinowymi. Wykorzystanie ciepła było bardzo dobre, ale gazy tak rozcieńczone, że albo trzeba było wypuszczać je w powietrze, lub walczyć z trudnościami absorpcji; kwas musiał powstawać bardzo słaby. Ten sposób jest obecnie zarzucony.

P i e c e m u f l o w e r ę e z n e posiadają ogrzewanie przeponowe. Reakcja idzie w 2 fazach. Pierwsza faza przebiega w panwi żeliwnej; ważne jest, aby żeliwo nie zawierało pęcherzyków, bo wtedy od  $\text{SO}_3$  pęka; druga faza w muflie szamotowej /Rys. 127/. Do celów szklarskich, gdy ważna jest nieobecność żelaza, daje się panwie ołowiane, drogie i łatwo topliwe. Gdy w panwi  $\text{HCl}$  przestaje się wydobywać, przesuwa się masę do muflie i ogrzewa do czerwoności, przebiega druga faza przy mieszaniu przez okienka. Aby  $\text{HCl}$  nie uchodził z pieca, ssie się przezeń powietrze przy pomocy ekshhaustora. Gazy zbierają się oddzielnie, bo są różnej mocy: z panwi do 20%  $\text{HCl}$ , z muflie 2-3% / z powodu dostępu powietrza / i mają różne zanieczyszczenia / I faza -  $\text{As}_2$ , II faza -  $\text{SO}_3$  /, czasem łączy się je razem. Rury odprowadzające są żeliwne; w miejscach zimniejszych, w których zachodzi kondensacja  $\text{HCl}$  i  $\text{H}_2\text{O}$  - kamionkowe. Praca przy takich piecach jest rujnująca dla zdrowia.

P i e c , c i ą g ł y d o  $\text{NaHSO}_4$  / r e t o r t a Z a h n ' a / służy tylko do pierwszej fazy reakcji. Urządzenie ślimakowe wprowadza  $\text{NaCl}$ , lewar pozwala odlewać stopiony  $\text{NaHSO}_4$ , u dna reakcja już się kończy. Rura "R" /Rys. 128/ służy do opróżniania wanny w razie

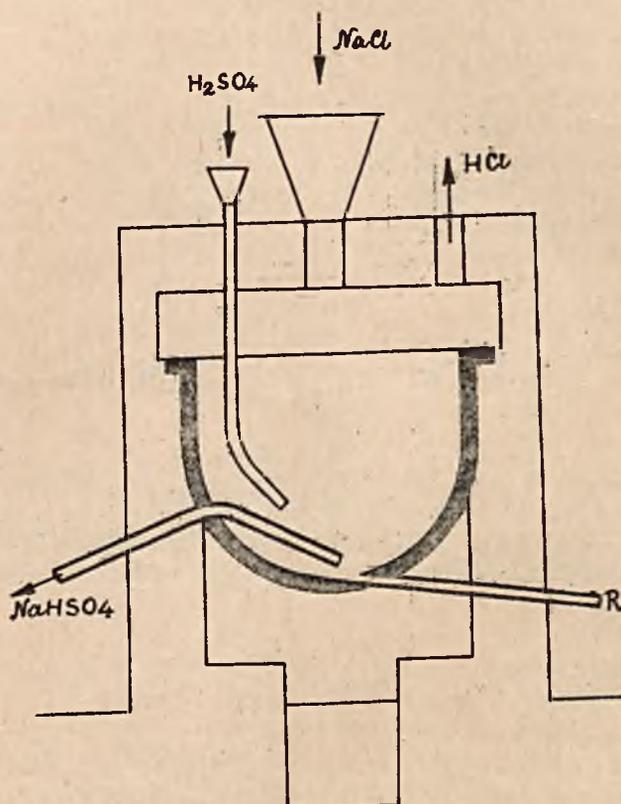


Rys. 127.

zepsucia się jej. Ogrzewa się gazem generatorowym z dołu. Dzięki ciągłości oszczędza się paliwo i pracę i mimo strat ciepła i energii na studzenie i mielenie  $\text{NaHSO}_4$  przed II fazą, proces ten się opłaca.  $\text{HCl}$  jest tu bardzo silny: tylko tyle powietrza wchodzi, ile się zawiera w soli: stężenie gazów wynosi ok. 90%.  $\text{NaHSO}_4$  wylewa się przez lewar na obracające bębny, na których krzepnie /Rys. 129/. Skrobacz zdrapuje go, po czym sól ulega sproszkowaniu. Drugą fazę można prowadzić w muflach nawet bez mieszania /wedle reklamy firmy /, ale lepiej mieszać.  $\text{NaHSO}_4$  musi być do tego celu bardzo drobno zmielony.

Piec mechaniczny do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  /Mannheimski / /Rys.130/ służy do prowadzenia II fazy.  $\text{NaHSO}_4$  może pochodzić z retorty Zahn a lub od fabrykacji  $\text{HNO}_3$  z  $\text{NaNO}_3$ . Można też stosować ten piec do obu faz jednocześnie, wtedy dodaje się  $\text{H}_2\text{SO}_4$  do  $\text{NaCl}$ , zwykle jednak przerabia się  $\text{NaHSO}_4$  z  $\text{NaCl}$ . Mieszanina soli dostaje się przez ślimak na środek panewi. Grabie przesuwają ją ku brzegom, skąd się usuwa  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  przez otwory. Warstwa  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  chroni żeliwo od  $\text{SO}_3$ , grabie nie sięgają aż do dna. Ogrzewa się gazem generatorowym do  $700^\circ\text{C}$ . Zalety metody: ciągłość i silne gazy, jak u Zahn a, oraz zbyteczność tak znacznej obsługi, jak przy piecu ręcznym. Piece amerykańskie

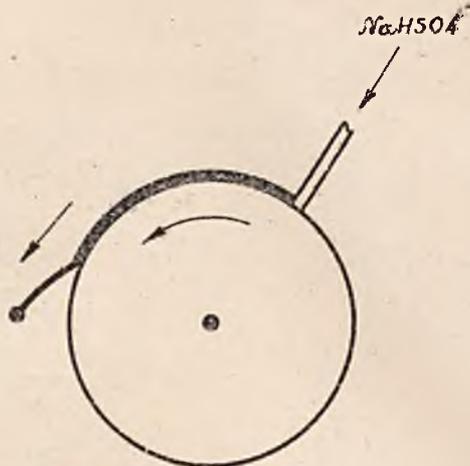
posiadają nieruchome grabie, a ruchomą mufłę.



Rys. 128.

A b s o r p c j a  $HCl$  z powodu egzotermiczności reakcji jest trudna. Pogarsza to fakt, że naczynia z kamionki mają małe przewodnictwo cieplne i trudno je chłodzić, poza tym są one stale nieszczelne i zatrzymują powietrze. Aparatura przeczy podstawowemu prawu technologii: rozwinięciu powierzchni zetknięcia. Stosujemy małą powierzchnię i tylko na końcu systemu daje się więź. Absorpcja musi przebiegać wolno. Stosujemy przeciwną prąd w całym szeregu absorberów, czysta woda wymywa w

wieży resztki HCl. Chłodzenie wodą pozwala przyspieszyć proces, ale jest kosztowne, stosuje się je w fabryce Mościckiej w postaci chłodzenia cieczy między absorberami w węzownikach kamionkowych. Pozwala to na intensywniejszą absorpcję przy zastosowaniu bełkotek.



### A p a r a t y a b s o r p c y j - n e.

Rys. 129.

1/ A b s o r p -  
c j a w w i e -  
ż a c h /syst.angielski/ wypełnionych koksem zosta-  
ła zarzucona z powodu małego stężenia kwasu i dużych  
strat HCl.

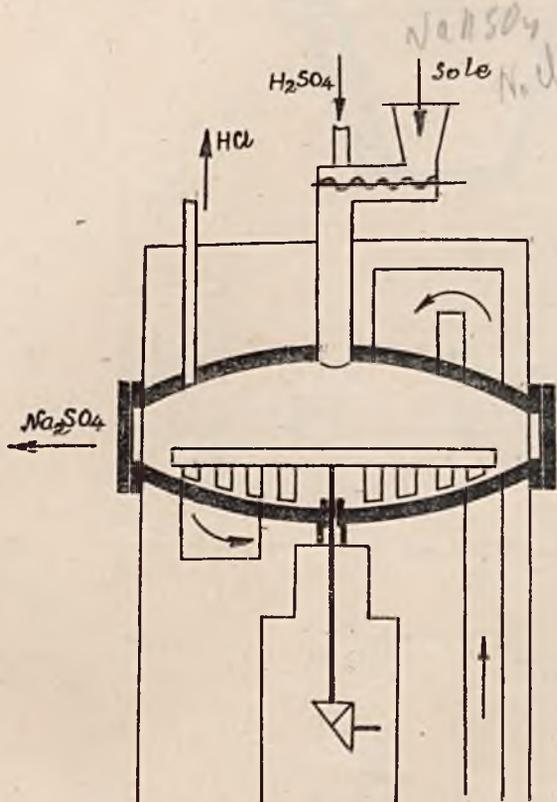
2/ A b s o r p c j a w t u r y l l a c h  
wymagała bardzo wielkiej ich ilości.

Kolejność aparatów: 1/ Panew, 2/ Mufla, 3/ Wieża  
wstępne zraszane wodą do chłodzenia gazu., 4/ szereg  
turylli /Rys.131/, 5/ wieże Schaffnera /Rys.135/,  
6/ Turylle obserwacyjne /kontrola całkowitości absorp-  
cji /, 7/ wentylator, 8/ Komin. Wieża wypełniona jest  
pierścieniami Raschiga lub podobnym innym wypełnieniem.

3/ A b s o r p c j a w c e l a r i u s a c h  
/Rys.132/ jest krokiem naprzód. Zetknięcie jest tu  
lepsze, ciecz przelewa się przez siodełko. Osiągnięto  
to dzięki możliwości chłodzenia naczyń wodą.

4/ A b s o r p c j a w a b s o r b e r a c h  
c h ł o d z o n y c h M a y e r ' a /Rys.133/ jest  
znacanie lepsza niż w turyllach: wystarcza około  
12-15 sztuk. Schemat nowoczesnej instalacji absorpcyj-  
nej podaje rys.136: 1/ Panew, 2/ Mufla, 3/ Wieża z wy-

pełnieniem kamiennym do mgły i zawiesin, 4/ Turylla pośrednia, 5/ Urządzenie chłodzące gazy /próżne naczynia Mayer a /o. 6/ Chłodzenie w misce z wodą, 7/ Absorbery Mayer a, 8/ Wieża Schaffner a, 9/ Turylla kontrolna, 10/ Wentylator, 11/ do komina.



Rys. 130.

przesyłaczy kamiennych.

Zbiorniki małe buduje się z kamionki, duże /do  $500 m^3$  / z betonu kwasotrwalego.

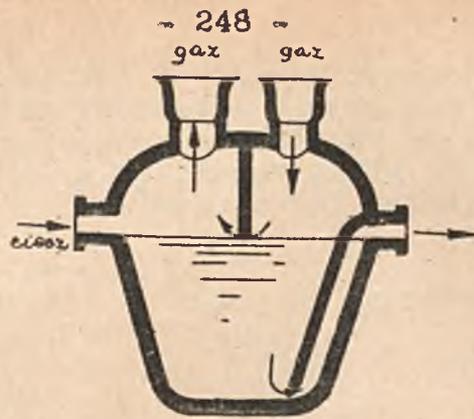
### Siarczany.

$FeSO_4$  otrzymuje się przez: 1/ wietrzenie pirytu i markazytu, przechowanie z odpadkami żelaza i ługowanie wodą, po czym następuje krystalizacja, 2/ jako produkt

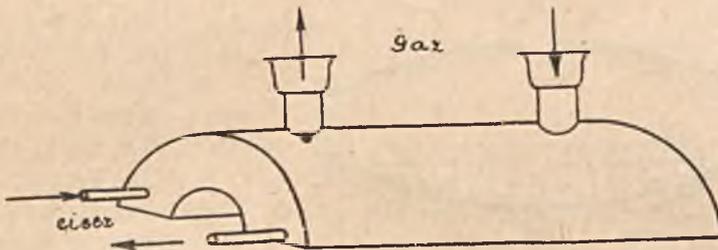
Łączenie aparatu odbywa się przy pomocy rur kamiennych.

/Rys.134/; są one krótkie: ok. 1 m., więc musi być dużo łączy, uszczelniane są azbestem, lub kaolinem ze smołą. Te miejsca stale są nieszczelne i zatrzuwa się powietrze. Drogi dla cieczy stanowią rury szklane. Zatyka się je korkami gumowymi w razie potrzeby.

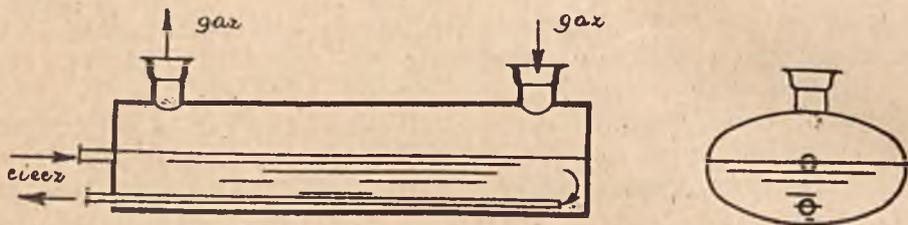
Pompowanie kwasu uskutecznia się przy pomocy



Rys.131.



Rys. 132.

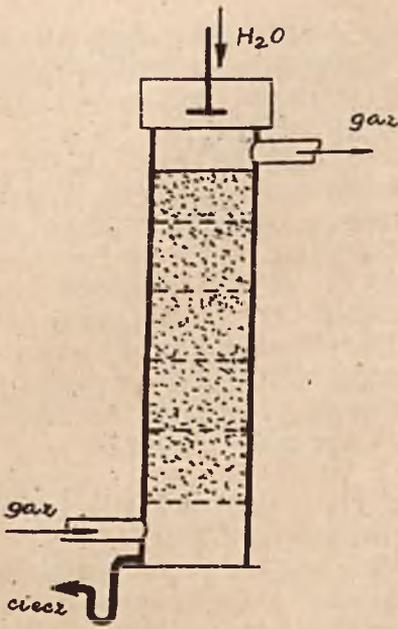


Rys. 133.

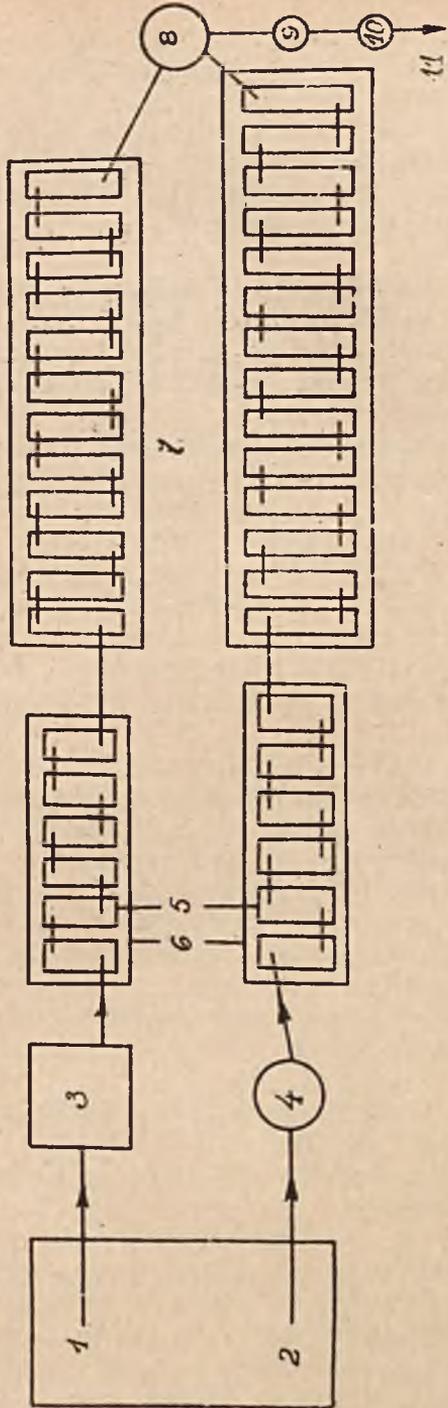


Rys. 134.

szoelivo



Rys. 135.



Rys. 136.

odpadek przy wydzieleniu miedzi z  $\text{CuSO}_4$  przez żelazo /cementacja/. Czysty  $\text{FeSO}_4$  strąca się z roztworów alkoholem.

Zastosowania: do dezynfekcji, wyrobu błękitów cjanowych, do absorpcji  $\text{HCN}$  w gazowni, do wyrobu atrententu i zwalczania śnieci.

$\text{Al}_2/\text{SO}_4/3$ . 18  $\text{H}_2\text{O}$  używa się jako taki, lub jako azun  $\text{AlK}/\text{SO}_4/2$ . 12  $\text{H}_2\text{O}$ . Ten drugi stosujemy tylko wtedy, gdy trzeba mieć produkt wolny od żelaza. Siarczan glinu bardzo trudno uwolnić od żelaza. Poza tym unika się azunu, bo posiada on niepotrzebny i drogi balast  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Azun łatwo można oczyścić od żelaza przez krystalizację: rozpuszczalność jego zależy silnie od temperatury. Szczególnie szkodliwe jest żelazo w farbiarstwie, przy farbowaniu zaprawowym, gdyż daje plamy i zmienia odcień już przy 0,01% zawartości. W papiernictwie żelazo daje odcień żółty papieru już przy 0,02%. Zawartość żelaza do farbiarstwa nie powinna przekraczać 0,001%, do papiernictwa 0,01%. Białoskórnicstwo stawia mniejsze wymagania, klarowanie ścieków nie wymaga czystości.

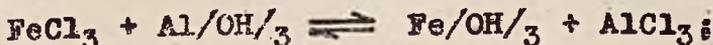
Zwykle otrzymuje się  $\text{Al}_2/\text{SO}_4/3$  z gliny, rzadziej z boksytu, będącego surowcem do wyrobu glinu. Obecnie czynione są próby otrzymywania glinu z gliny, gdyż boksyt znajduje się w niewielu krajach, a zapotrzebowanie na glin stale rośnie. Jest on ważnym materiałem, zwłaszcza w czasie wojny. Ponieważ glina stale zawiera  $\text{SiO}_2$  i żelazo, które ma szkodliwy wpływ przy elektrolitycznym otrzymywaniu glinu, oraz pogarsza jego własności, więc należy ją od żelaza uwolnić. Przerób gliny może odbywać się w różny sposób:

1/ Metoda kwaśna polega na działaniu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na glinę. Powstaje  $\text{Al}_2/\text{SO}_4/3$  i  $\text{Fe}_2/\text{SO}_4/3$ ;  $\text{SiO}_2$  nie rozpuszcza się. Można ją stosować tylko do glin bardzo ubogich w żelazo.

2/ Metoda alkaliczna polega na działaniu  $\text{NaOH}$ . Powstaje glinian sodu i krzemian z  $\text{SiO}_2$ . Żelazo pozostaje nierozpuszczone. To jest dobre do materiałów ubogich w  $\text{SiO}_2$  i nie nadaje się do gliny. Glinian hydrolizuje się następnie na  $\text{Al}/\text{OH}/3$ .

3/ Próbowano też chlorować glinę  $\text{HCl}$  lub  $\text{Cl}_2$  i rozdzielić  $\text{AlCl}_3$  od  $\text{FeCl}_3$  przez frakcjonowaną sublimację w  $700^\circ$ . Przedtem należy glinę ogrzać wyżej  $500^\circ$ , by kaolin rozłożył się. Ten sposób może dostarczać  $\text{AlCl}_3$ , którego elektroliza nie jest technicznie stosowana. Dziś elektrolizujemy roztwór  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w stopionym kryolicie.

4/ Odżelazianie roztworów soli Al: próbowano strącać  $\text{Fe}/\text{OH}/_3$  przez  $\text{Al}/\text{OH}/_3$ :



Reakcja przebiega na prawo, ale osad jest trudny do sączenia. W technice dotąd tych sposobów nie stosuje się.

Otrzymywanie  $\text{Al}/\text{OH}/_3$  z boksytu  $/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  z domieszką  $\text{Fe}_2\text{O}_3/$ :

1/ Metoda prażenia z  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  /Deville/ w piecu obrotowym.

2/ Metoda Fenjakowa polega na reakcji wyprażonego boksytu z  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C}$ . Powstaje  $\text{Na}_2\text{O}$ , który z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  daje glinian, oraz  $\text{SO}_2$ , który z  $\text{NaCl}$  pozwala zregenerować  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Straty  $\text{SO}_2$  pokrywa się, prażąc piryt.

3/ Metoda Bayera, alkaliczna: boksyt prażony traci wodę i substancje organiczne utrudniające strącanie czystego  $\text{Al}/\text{OH}/_3$ . Miele się go następnie w młynach kulowych i zadaje w autoklawach  $\text{NaOH}$   $40^\circ\text{Be}$ , po czym ogrzewa płaszczem parowym do  $170^\circ$ . Przy mieszaniu sześciogodzinnym powstaje z  $\text{Al}/\text{OH}/_3$  glinian, z  $\text{SiO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  związki nierozpuszczalne:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $3 \text{SiO}_2$ ,  $9 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ , te ostatnie dają straty Al i Na. Szlam zawiera  $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ , osad bardzo trudno się sączy; stosuje się prasy filtracyjne pracujące pod ciśnieniem 5 m. słupa wody. Obecnie stosuje się system odstożników Dorr'a /dekantacja przeciwprądowa, patrz wyrób  $/\text{NH}_4/_2\text{SO}_4$  z gipsu/, a potem sączenie. Roztwór rozcieńcza się do hydrolizy i zaszczenia  $\text{Al}/\text{OH}/_3$ , ważna jest przy tym temperatura, a zwłaszcza mieszanie, które musi być bardzo energiczne.  $\text{Al}/\text{OH}/_3$  odsąca się,  $\text{NaOH}$  p. stężeniu

wraca do fabrykacji. Stosuje się mniej NaOH, niż to odpowiada wzorowi  $Al/ONa/3$ , mianowicie 1,8 Na : 1Al.  $Al_2O_3$  praży się do wyrobu glinu, lub rozpuszcza w  $H_2SO_4$  na  $Al_2/SO_4/3$ . Często I fazę prowadzi się podług metody Deville'a, a hydrolizę podług Bayer'a.

Otrzymywanie  $Al_2/SO_4/3$  z gliny: na wyprażoną glinę działa się  $H_2SO_4$  ck. 55°Be w kotłach żelaznych, lub drewnianych, wyłożonych ołowiem. Lepiej nadaje się do tego celu boksyt, lub  $Al/OH/3$ . Osad osiada w osadnikach, roztwór się stęży. Czysty  $Al_2/SO_4/3$  można otrzymać tylko przez rozpuszczenie  $Al/OH/3$  w  $H_2SO_4$ .

Otrzymywanie alunu  $AlK/SO_4/2 \cdot 12 H_2O$  odbywa się podobnie z gliny, odparowując roztwór z dodatkiem  $K_2CO_3$ .

$CuSO_4$  otrzymuje się:

1/ przez działanie 30%  $H_2SO_4$  na odpadki miedzi w wieżach betonowych zraszanych kwasem. Od dołu przepuszcza się powietrze, by kwas się nie redukował na  $SO_2$ . Z tego samego względu nie stosuje się mocniejszych kwasów.

2/ rozpuszczenie tlenków i prażonych siarczków w  $H_2SO_4$ . Roztwór stęży się i krystalizuje. Czysty siarczan miedzi strąca się alkoholem.

Zastosowania: do wyrobu farb, impregnacji drzewa, czyszczenia wód; zwalczania śnieci, miedziowania metali, w medycynie etc.

$ZnSO_4$  otrzymuje się przez rozpuszczenie cynku w  $H_2SO_4$  o stężeniu 1 : 4 w beczkach dębowych. Kwas dolewa się porcjami, aby cynk był stale w nadmiarze. Przeciwdziała to przechodzeniu do roztworu Cd i Fe.

Zastosowania: w galwanoplastyce, do ogniów elektrycznych, w medycynie.

L i t o p o n jest to biała farba kryjąca, składa się z mieszaniny  $ZnS$  i  $BaSO_4$ ; otrzymuje się w reakcji roztworów:



$\text{ZnSO}_4$  otrzymuje się jak wyżej,  $\text{BaS}$  przez redukcję  $\text{BaSO}_4$  węglem w piecu płomiennym, lepiej muflowym ze względu na utlenianie. Produkt zawiera popiół, węgiel,  $\text{BaCO}_3$  i  $\text{BaSO}_4$ ; ługuje się go wodą. Czysty  $\text{BaSO}_4$  można strącić przez  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Roztwory  $\text{ZnSO}_4$  i  $\text{BaS}$  mieszają się, dopuszczalny jest jedynie niewielki nadmiar  $\text{ZnSO}_4$ . Jako aparatura służą beczki z mieszadłami. Aby osad biały nabrał własności "kryjących" praży się go w piecu muflowym do czerwonego żaru i szybko wrzuca do zimnej wody, zmienia się przy tym struktura. Mechanizm tego nie jest dobrze znany. Potem trzeba zemleć produkt na mokro w ciągu 24 godzin. Własności kryjące próbuje się, mieszając litopon z olejem lnianym i smarując szybkę szklaną. Własności kryjące litoponu są dobre w porównaniu do innych białych farb, nawet do  $\text{PbCO}_3$ , od których jest tańszy, wadą jest ciemnienie na świetle. Trudno temu zaradzić, więc używa się go głównie jako podkład. Środki zaradcze są za kosztowne; szkodzi dostęp tlenu.

### Siarczyk i tiosiarczan sodu.

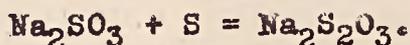
$\text{Na}_2\text{S}$  otrzymuje się w piecach płomiennych /mufłowe są za kosztowne/ z  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i koksu. Atmosfera musi być redukująca: mało  $\text{CO}_2$ , dużo  $\text{CO}$ . W atmosferze utleniającej tworzy się  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , powstaje zawsze nieco  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , popiół i węgiel zanieczyszczają produkt. Ogrzewa się gazem generatorowym. Stop silnie nażera cegłę, zawiera ok. 60%  $\text{Na}_2\text{S}$ . Po wygarnięciu do naczyń żelaznych i ostudzeniu ługuje się go bez dostępu powietrza, klaruje w osadniku i krystalizuje / $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ /, po czym odwirowuje. Jest to t.zw. 30%, krystaliczny siarczyk sodu. Czasem roztwór odparowuje się i topi, zgarbiając skorupę utrudniającą parowanie; powstaje  $\text{Na}_2\text{S}$  bezwodny, 60% /reszta: zanieczyszczenia /.

Zastosowanie  $\text{Na}_2\text{S}$  : do fabrykacji barwników siarkowych, do redukcji, w garbarstwie.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  otrzymuje się z: 1/ z ługu po krystalizacji  $\text{Na}_2\text{S}$ , do którego wprowadza się  $\text{SO}_2$ :



2/ przez gotowanie  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  z S:



3/ Przy fabrykacji barwników siarkowych, przez działanie wielosiarczoków na nitrozwiązki. Stosuje się w garbiarstwie, fotografii, we włókiennictwie, jako antychlor, w metalurgii srebra i w farbiarstwie.

### PRZEMYSŁ SODY.

#### Literatura:

F.Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie  
1930; 8, 5.

H.Molitor: Fabrication der Soda.

Ost-Rassow: Lehrbuch der Chemischen Technologie,  
1932, 185.

#### Przegląd metod.

1/ Soda z jezior. W wielu jeziorach występuje soda naturalna jako węglan i kwaśny węglan z domieszkami  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , etc. Krystalizuje z nich jako  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  /"trona"/. Zapasy jej są nawet duże, ale trudne do eksploatacji z powodu niekorzystnego położenia geograficznego surowca /Meksyk, Tybet, Egipt, centralna Afryka - jezioro Magadi /.

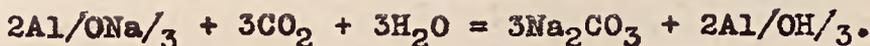
2/ Soda z popiołu roślin morskich, np. hiszpańska Barilla /25%/ lub szkocki Kelp i francuski Varech /ok. 10%/.

3/ Soda z wód mineralnych, np. w Karlsbadzie, Vichy etc. analogiczna do "trona" nie odgrywa roli.

4/ Soda Leblanc'a: w czasach napoleońskich ustał dowóz sody z Hiszpanii do Francji i zaszła potrzeba opracowania metody fabrykacji sody. Najlepszą okazała się metoda Leblanc'a /r.1790/, polegająca na przeprowadzeniu  $\text{NaCl}$  w  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i prażeniu tegoż z  $\text{CaCO}_3$  i C. Wynalazca został skrzywdzony i umarł w nędzy. Przemysł Leblanc'a rozwinął się głównie w Anglii i stanowił synonim wielkiego przemysłu chemicznego, był podstawą do rozwinięcia się aparatury chemicznej. Mimo swej doskonałości z punktu widzenia wykorzystania i regeneracji odpadków upadł dzisiaj zupełnie, wyrugowany przez metodę Solvay'a, która zużywa znacznie mniej paliwa i sól w roztworze, tańszą od soli stałej.

5/ Soda Solvay'a /r.1878/. Metoda opracowana po wielu niepowodzeniach, a dziś panująca, stosuje wytwarzanie sody z  $\text{NaCl}$  w roztworze:  
 $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3 / \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} / \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$   
i wyprażanie  $\text{NaHCO}_3$ .

6/ Soda z kryolitu: stosowano prażenie:  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF} + 3\text{CaCO}_3 = \text{Al/ONa/}_3 + 3\text{CaF}_2 + 3\text{CO}_2$   
i nasycanie wylugowanego glinianu przez  $\text{CO}_2$ :



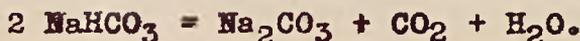
Metoda ta obecnie mało się stosuje, bowiem surowiec jest dość rzadki i służy do wyrobu glinu.

### Własności produktów.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  jest ciałem stałym bezbarwnym, t.t.  $850^\circ$ , z wodą krystalizuje, wydzielając ciepło. Znany kilka wodzianów, z których najważniejszy jest  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Soda bezwodna /kalcynowana, "bielidło"/ trudniej rozpuszcza się od krystalicznej w wodzie, otrzymuje się zarówno w metodzie Leblanc'a, jak i Solvay'a.

Rozpuszczalność w wodzie jest największa w temp.  $38^\circ\text{C}$  i wynosi 51,7 części w 100 cz. wody.

$\text{NaHCO}_3$ : jest to ciało bezbarwne, stałe, łatwo rozkładające się przy nieznacznym ogrzaniu:

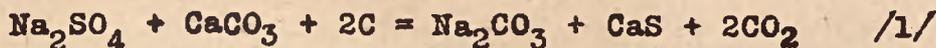


Powstaje jako produkt przejściowy w metodzie Solvay'a. Reakcja zamiany  $\text{NaHCO}_3$  na  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nosi nazwę "kalcynowania". Rozpuszczalność  $\text{NaHCO}_3$  jest mniejsza niż  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : w  $30^\circ$  rozpuszcza się 11 gr. w 100 gr. wody, w  $150^\circ$  - 8,8 gr. Ponieważ jest mniejsza od rozpuszczalności  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  i  $\text{NaCl}$ , więc  $\text{NaHCO}_3$  wydzieliła się pierwszy ze stężonego roztworu tych 4 soli /zasada metody Solvay a/.

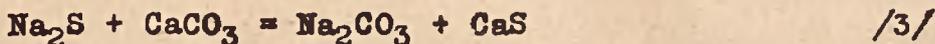
Zastosowania: do wyrobu  $\text{NaOH}$ , szkła wodnego, ultramariny, do prania,  $\text{NaHCO}_3$  do proszków burzących i pieczenia ciasta.

Metoda Leblanc'a będzie opisana pobieżnie, bo ma tylko historyczne znaczenie.

P o d s t a w y   c h e m i c z n e :



Ta reakcja rozpada się na fazy:



oraz przebiega reakcja uboczna:



Powstaje więc  $\text{CO}_2$  i  $\text{CO}$ , ustala się między nimi stosunek zależny od szybkości reakcji /2/ i /4/. Powstaje też  $\text{CaO}$ ; niewielka jego ilość jest korzystna, bowiem przy ługowaniu gasi się i rozpulchnia masę, ułatwiając ługowanie. Większa ilość  $\text{CaO}$  szkodzi, bo zamienia  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  na  $\text{NaOH}$ . Przy końcu stapiania przebiega jeszcze reakcja:



powodująca straty sody oraz niszcząca piec /działanie  $\text{Na}_2\text{O}$ /. Przeciwdziałamy jej, dając nadmiar  $\text{CaCO}_3$ .

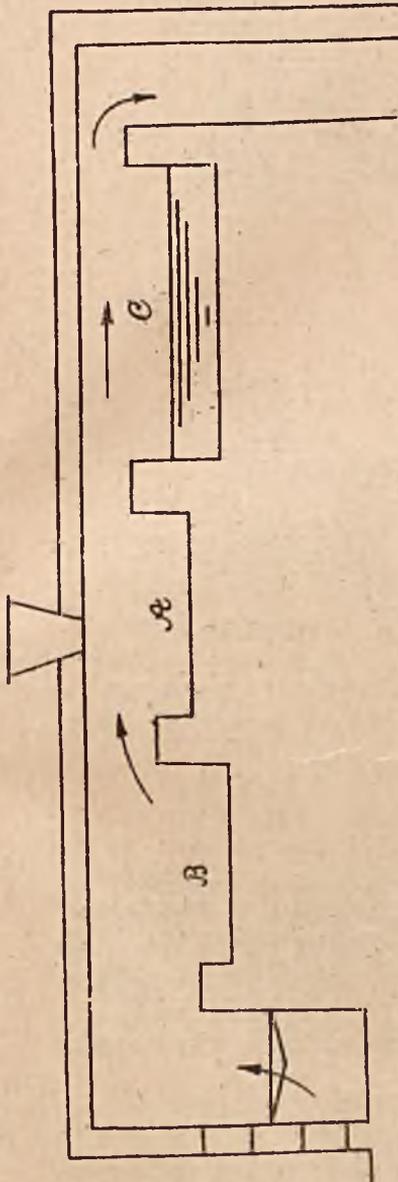
S u r o w c e : stosujemy  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  otrzymywany z  $\text{NaCl}$

i  $H_2SO_4$ ,  $CaCO_3$ , np. kredę, lub wapien; C jako węgiel kamienny. Stosunek ilości: 100 cz.  $Na_2SO_4$  + 100 do 120 cz.  $CaCO_3$  + 45 do 75 cz. C.

### A p a r a t u r a

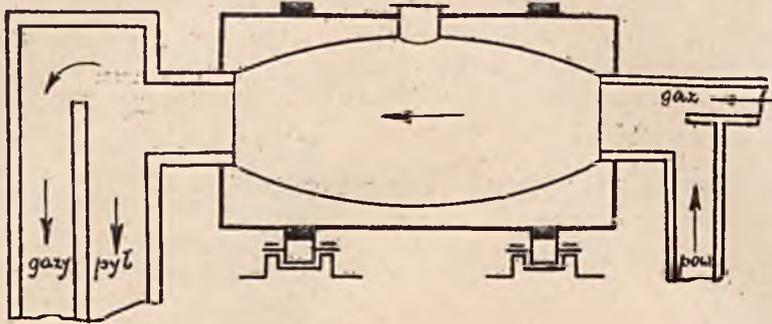
P i e c r ę c z - n y, płomienny /Rys.137/ jest nieduży/ok. 3 m./ posiada 2 kotliny: A i B. Mieszaninę w ilości ok. 150 kg. wprowadza się do A i po rozgrzaniu przetrzuca się do przestrzeni B, przez okienka w piecu, gdzie się topi; wtedy trzeba mieszać. Po 50 min. proces się kończy, CO zapala się nad stopem w postaci żółtych od par sodu ogników. Masę usuwa się przez okienka. Komora C służy do stężania roztworu sody - bezprzeponowo.

Rys. 137.

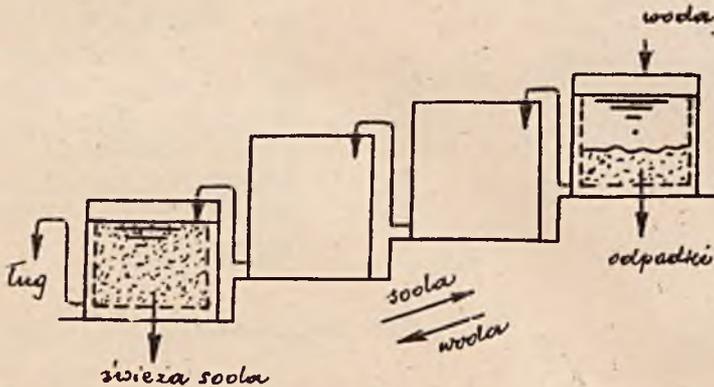


P i e c o b r o t o - w y /rewolwerowy/ /rys. 138/ ogrzewany był gazem generatorowym; pozwalał na większy przerób /25 tonn/ i oszczędzał pracy oraz paliwa. Soda była też czystsza. Posiadał płaszcz żelazny z wyłożeniem szamotowym, toczący się na rolkach. Średnica pieca: ok. 3 m.

L u g o w a n i e  
s y s t. C l e m e n t -  
D e s o r m e s  
/Rys.139/. Soda surowa



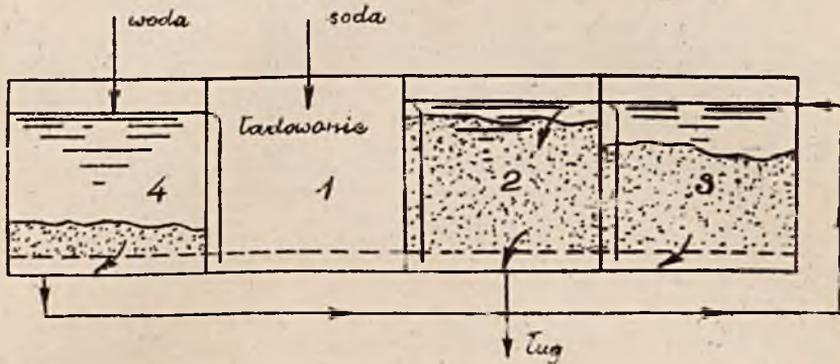
Rys. 138.



Rys. 139.

w koszach przenosi się coraz wyżej w szeregu naczyń z płynącą wodą, w ten sposób mamy przeciwprąd i stężony roztwór końcowy. Ciecz powinna stale pokrywać sodę, by CaS nie utleniał się od powietrza. Najkorzystniejsza temperatura wynosi 38°: wyższa sprzyja stratom sody  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{S} \longrightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , niższa zaś zmniejsza rozpuszczalność  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

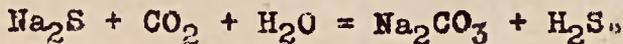
**Ł u g o w a n i e s y s t e m e m S h a n k s ' a:**  
w baterii naczyń stojących na jednym poziomie, odbywa się też przeciwprądowo i cyklicznie. Naczynia posiadają sита nad dnem, na których leży soda. /Rys.140/. Woda



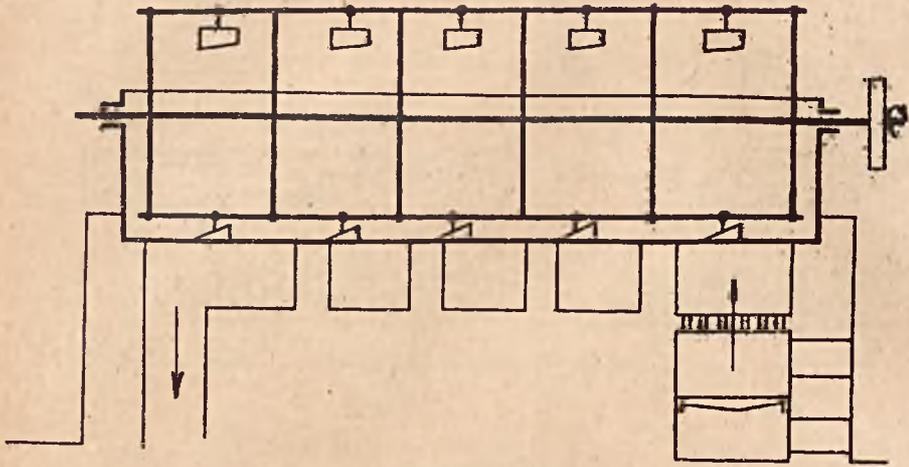
Rys. 140.

przepływa kolejno przez wszystkie naczynia za wyjątkiem jednego, które się ładuje. Lewary utrzymują stały poziom cieczy w naczyniach. Doprowadzanie wody i odprowadzanie ługu zmienia się co pewien czas przy pomocy wentyli. Gdy skrzynka /1/ zostanie naładowana, a soda w /4/ wyługowana, to wodę puści się do /3/, a ług odprowadzi z /1/. Naczynie /4/ opróżni się z resztek i napełni sodą świeżą. Gdyby dzisiaj metoda Leblanc'a była stosowana, to do ługowania sody zastosowalibyśmy urządzenie Dorr'a /patrz: wyrób  $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$  z gipsu, nawozy sztuczne/.

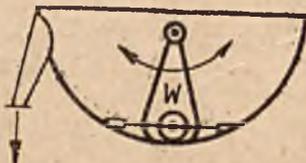
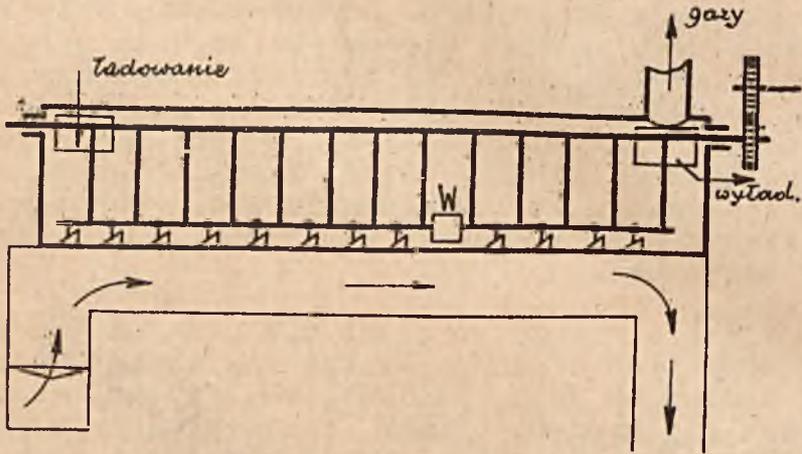
**P r z e r ó b r o z t w o r u s o d y.** Roztwór sody jest brudny, zawiera zawiesiny CaS i inne, oraz domieszki  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , Fe, Al, Si, etc. Naprzód odstaje się w odstojnikach, potem przepływa przez wieże koksowe, przez które w przeciwnym kierunku dąży  $\text{CO}_2$  i powietrze. Stracają się zanieczyszczenia i NaOH oraz  $\text{Na}_2\text{S}$  przechodzą w  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :



Roztwór oczyszczony odparowuje się albo przy pomocy gazów spalinowych w piecu, ale wtedy zanieczyszcza się popiołem i sadzą, albo w panwi Thelena /Rys. 141/. Panwie bez drapaczy działają źle, bo soda tworzy skorupę na dnie, przypieka się i zmniejsza przewodnic-



Rys. 141.

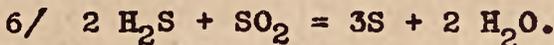
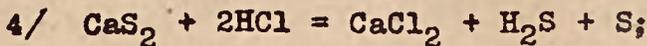
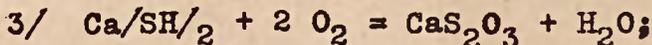
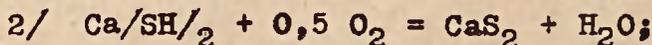


Rys. 142.

two. Panew Thelen'a posiada 4 ramiona osadzone równolegle do głównego wału co 90°, zaopatrzone w drapacze. Wał obraca się i drapacze zdrapują sodę wytrąconą w temperaturze wrzenia / $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /, przesypując ją przez brzeg panwi. Sodę tę należy pozbawić wody /kalcynować/, co odbywa się w krytej panwi Thelen a /Rys.142/. Drapacze nie obracają się tutaj w jednym kierunku, a wahają tam i z powrotem. Walec /W/ rozgniatą grudki sody. Produkt zawiera domieszki  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i inne. Zawartość  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wynosi ok. 98%.

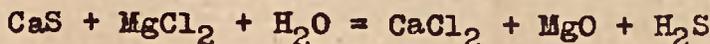
Z u ż y t k o w a n i e o d p a d k ó w . Składają się one głównie z  $\text{CaS}$  i  $\text{CaCO}_3$ . Chodzi o regenerację siarki wprowadzonej tam z  $\text{H}_2\text{SO}_4$  przy wyrobie sulfatu, oraz o usunięcie zatrufiania powietrza przez  $\text{H}_2\text{S}$ .

M e t o d a S c h a f f n e r ' a - M o n d ' a :  
Utlenianie  $\text{CaS}$  wilgotnym powietrzem:



Wadą metody jest zła wydajność i zużycie  $\text{HCl}$ .

M e t o d a S c h a f f n e r ' a i H e l - b i g ' a , stosowana w Stassfurcie:



Reakcja jest ilościowa. Regeneruje się  $\text{MgCl}_2$  przez działanie  $\text{CO}_2$ :



M e t o d a C h a n c e ' a i C l a u s ' a

opisana wyżej, przy  $H_2SO_4$ , polega na rozkładzie  $CaS$  przez  $CO_2 + H_2O$ .

Otrzymany  $H_2S$  spala się na siarkę lub  $SO_2$ , wydajność wynosi ok. 60%.

Pod względem wykorzystania odpadków metoda Leblanc'a jest bliska ideału.

Metoda Solvay'a obecnie panująca, zwyciężyła metodę Leblanc'a, gdyż jest mniej kosztowna : 1/ z powodu znacznie mniejszego zużycia paliwa, 2 / z powodu stosowania taniej solanki naturalnej, zamiast soli stałej. Szczególnie odpowiednie dla tej fabrykacji są te miejscowości, które posiadają naturalną solankę i blisko paliwo. Metoda Solvay'a rozwijała się powoli, gdyż wymagała wypracowania specjalnej aparatury, uwzględniającej konieczność utrzymywania odpowiedniej temperatury. U nas pracują fabryki Solvay'a w Podgórzu koło Krakowa i w Mątwach pod Inowrocławiem.

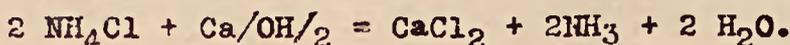
**P o d s t a w y   c h e m i c z n e .** Reakcja zachodzi w roztworze między 4 solami, przy czym dochodzi do równowagi:



Z tych 4 soli najmniej rozpuszczalny jest  $NaHCO_3$  i on się strąca, ważne jest przy tym dobranie odpowiedniego stężenia i temperatury. Badania nad tym prowadził Pedotiew. Najlepsze wyniki otrzymuje się z roztworem  $NaCl$  niemal nasyconym przy stechiometrycznym stosunku  $NH_3$ . Temperatura za wysoka odwraca reakcję, za niska powoduje strącenie się  $NH_4HCO_3$  i  $NH_4Cl$  z  $NaHCO_3$ . Ważna jest też ziarnistość produktu, by go można było dobrze przemyć; wpływ na to ma temperatura strącania: najdogodniejszą jest temperatura ok.  $30^\circ$ .

Roztwór oddzielony od  $NaHCO_3$  regeneruje się jednym z dwóch sposobów:

1/ przez ogrzewanie z  $Ca/OH/2$ , przy czym regeneruje się cały  $NH_3$  i reszta  $CO_2$ :



Cały Cl przechodzi w  $\text{CaCl}_2$ , który jest odpadkiem, poza tym zostaje sporo niezmiennego  $\text{NaCl}$ .

2/ przez ogrzanie bez  $\text{Ca/OH/2}$ : rozkładają się tylko resztki  $\text{NH}_4/2\text{CO}_3$ , pozostały  $\text{NH}_4\text{Cl}$  odparowuje się i używa, np. jako nawóz. Wtedy trzeba do fabrykacji wprowadzać ciągle  $\text{NH}_3$  /met. B.A.S.F./, w poprzedniej metodzie tylko uzupełniać straty. Istnieje jeszcze trzeci sposób, stosowany w Chorzowie, który będzie omówiony w rozdziale poświęconym związkom azotu /p.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ /.

### S u r o w c e :

1/ Solanka: Nie ma sensu przygotowywać ją ze soli stałej, była by za droga, dosyca się tylko solankę zbyt słabą, lub rozpuszcza pokłady soli wodą pod ciśnieniem /analogia do met. Frasch a/. Ługowanie odpadków soli odbywa się w aparatach przeciuprądowych. Roztwór soli należy oczyścić od soli  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Fe}$ ; najczęściej strąca się je wapnem, a nadmiar jego węglanem amonu.

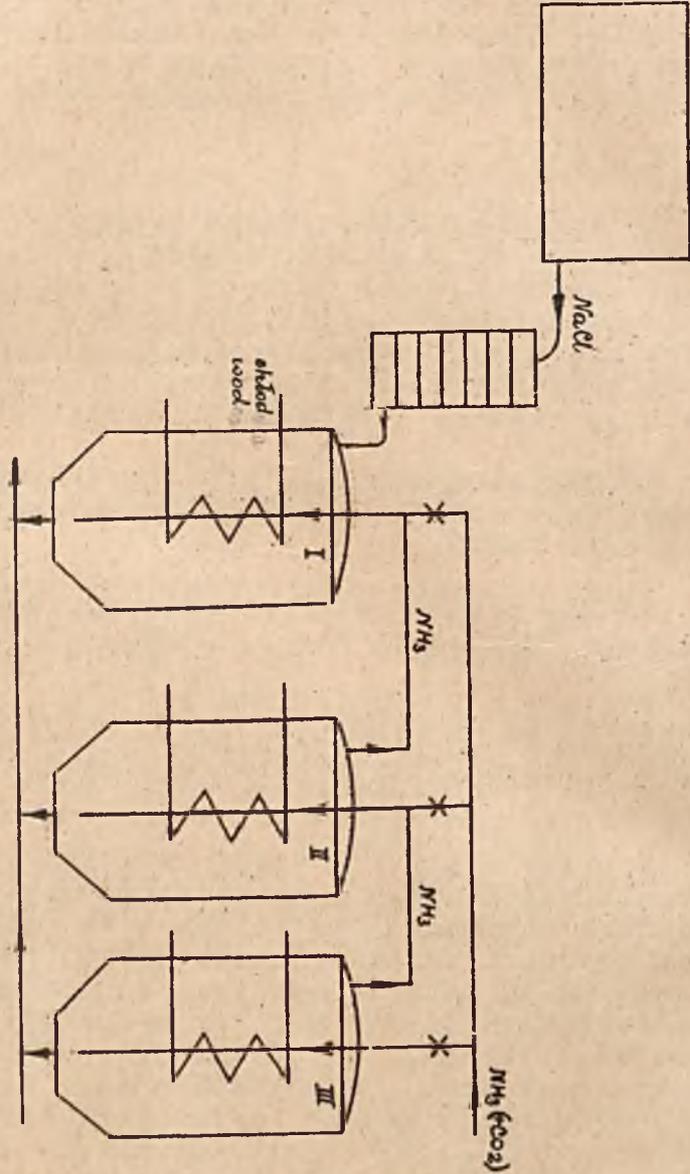
2/  $\text{CO}_2$  otrzymuje się z pieca wapiennego, który jednocześnie dostarcza  $\text{CaO}$  do regeneracji  $\text{NH}_3$ , część z prażenia  $\text{NaHCO}_3$ .

3/  $\text{NH}_3$  posiada obieg zamknięty, dopełnia się tylko straty, wynoszące ok. 0,1%  $\text{NH}_4/2\text{CO}_3$ .

F r z e b i e g f a b r y k a c j i . Roztwór solanki po ewentualnym dosyceniu, oczyszczeniu i odsączeniu w prasach filtracyjnych prowadzi się do nasycania  $\text{NH}_3$ .

N a s y c a n i e  $\text{NH}_3$  /Rys.143/. Solanka ze zbiornika zapasowego przechodzi do małej kolumny analogicznie zbudowanej do kolumny rektyfikacyjnej, zostają tam pochłonięte resztki gazów:  $\text{NH}_3$  i  $\text{CO}_2$ , potem przechodzi do baterii kotłów absorpcyjnych, w których przeciuprądowo płynie  $\text{NH}_3$  z regeneracji, zawierający nieco  $\text{CO}_2$ . Aby gazy te nie łączyły się i nie zatykały rur węglanem amonu, temperatura musi być utrzymana powyżej  $60^\circ\text{C}$ . Zbyt wysoka temperatura zmniejsza zdolność absorpcyjną  $\text{NH}_3$ , dlatego kotły należy chłodzić, bowiem reakcja absorpcji jest egzotermiczna. Działanie jest cykliczne: gdy kocioł I zostanie nasycony w miarę, od-

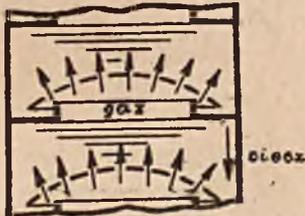
łącza się go i włącza drugi; zawartość pierwszego przetłacza się dalej sprężonym powietrzem. Zawartość Cl i  $NH_3$  w litrze oznacza się analitycznie. Należy dodać więcej  $NH_3$ , niż tego wymagają stosunki stechiometryczne,



Rys. 143.

bowiem część jego ulatnia się przy rozpuszczaniu  $\text{CO}_2$ . Należy też dosycić roztwór solą kuchenną, bo  $\text{NH}_3$  zawiera wodę rozcieńczającą go. Przy nasycaniu  $\text{NH}_3$  powstaje już nieco  $\text{NH}_4\text{CO}_3$ , który strąca Mg, Fe, Al, Ca, tak, że często odpada konieczność oczyszczania solanki.

**N a s y c a n i e  $\text{CO}_2$  /karbonizacja/.** Istnieją 2 sposoby: 1/ w kolumnach Solvay'a. 2/ W baterii cylindrów. Potrzebny do tego celu  $\text{CO}_2$  otrzymuje się z wapieników, gaz zawiera ok. 30%  $\text{CO}_2$ , resztę stanowi azot, oraz z panwi Thelena, od kalcyłowania  $\text{NaHCO}_3$ , ten drugi zawiera ok. 80%  $\text{CO}_2$ . Przeciętnie po zmieszaniu gazy zawierają 50%  $\text{CO}_2$ . Czyści się je w płuczce i filtrze, po czym tłoczy pompą do absorpcji pod ciśnieniem ok. 2atm.

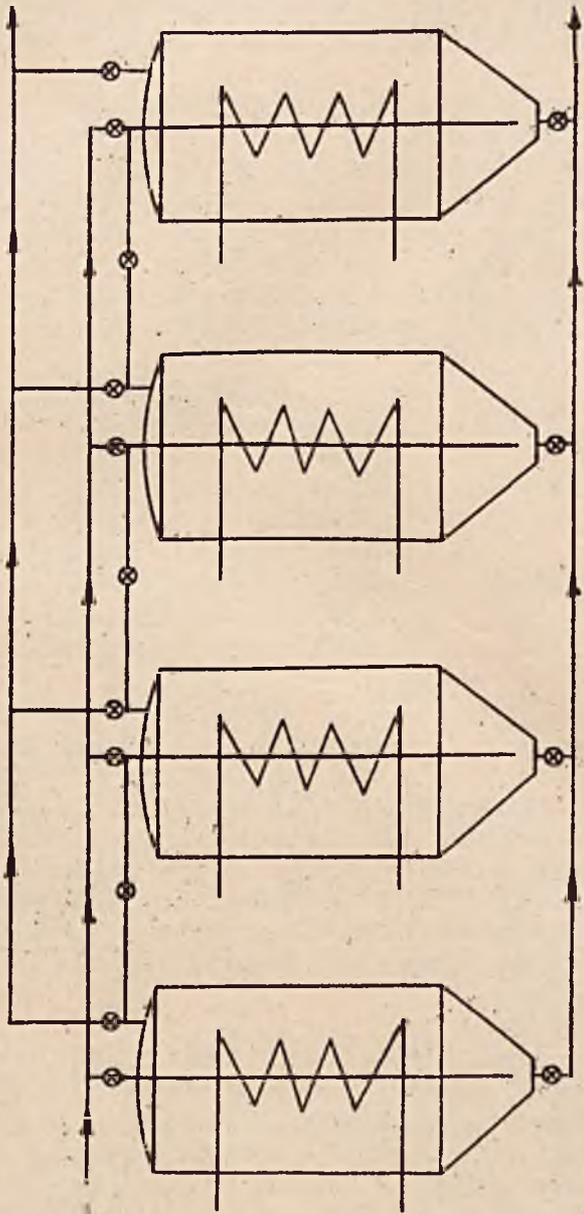


Rys. 144.

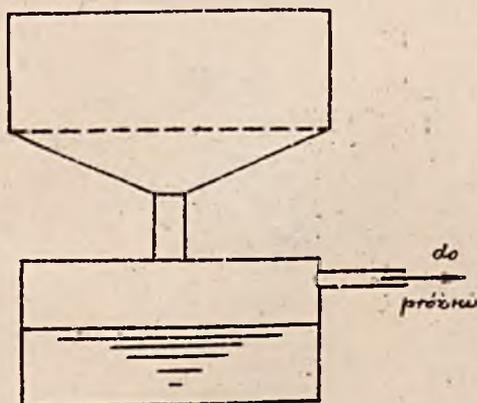
Kolumny Solvay'a /Rys.144/ są to wysokie cylindry/do 20m./ posiadające szereg półek z dużymi otworami dla uniknięcia zatykania się osadami soli; nad otworami znajdują się dziurkowane dzwony. Ciśnienie zwiększone /słup cieczy/ zapobiega dysocjacji  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .

**Absorbery Honigmann'a** /Rys.145/ składają się z baterii kotłów po 4 sztuki w każdej, działającej analogicznie do baterii dyfuzorów. Kotły mają dna stożkowe dla łatwiejszego opróżniania, chłodzi się je wężownicą z wodą. Zapobiega to podnoszeniu się temperatury wskutek reakcji egzotermicznej. Zbyt wysoka temperatura odwraca reakcję i daje osad szlamowaty trudny do odmycia. Najdogodniejsza jest temperatura ok. 30-35°.

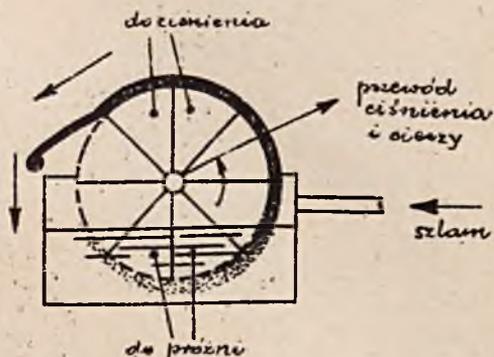
**S ą c z e n i e** /Rys.146 i 147/ jest trudne, bo  $\text{NaHCO}_3$  nie daje się dobrze przemyć z powodu swej rozpuszczalności w czystej wodzie. Trzeba silnie odciągnąć ciecz i przemywać małą ilością wody. Dawniej stosowano cedzidła próżniowe /nucze/, działające jak lejek Buchnera, obecnie stosuje się filtry obrotowe Olivier'a lub Dorr'a. Bęben obciążony płótnem posiada zmniejszone ciśnienie wewnątrz, obraca się w naczyniu ze szlamem; szlam oblepia się na płótnie, osad zgrabia skrobacz.



Rys. 145.



Rys. 146.



Rys. 147.

Inne sposoby sączenia dzisiaj przestarzałe. Dokładniejszy opis znajduje się w rozdziale poświęconym fabrykacji  $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$  z gipsu /nawozy sztuczne/.

P r a ż e n i e / k a l c y n o w a n i e / s o d y odbywa się w zamkniętej panwi Thelena, zaopatrzonej w otwór do odprowadzania  $\text{CO}_2$ , który wraca do fabrykacji. Otrzymuje się sodę bezwodną, czystsza niż Leblanc a, ale mniej zwartą. Czasem grzeje się ją silnie, niemal do stopienia, aby nabrała zwartości. Sodę krystaliczną otrzymuje się przez rozpuszczenie na gorąco sody bezwodnej w roztworze nasyconym na zimno i krystalizację po oziębieniu. Używa się ją do prania i do celów gospodarstwa domowego.

R e g e n e r a c j a a m o n i a k u /Rys.148/ odbywa się w specjalnej kolumnie, podobnej do gazowniczych; mamy tutaj jednak przeważnie amoniak "niełotny" tj.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , co wpływa na konstrukcję kolumn. Roztwór  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wpływa u góry, podgrzewając się w węzownicy i ścieka z talerza na talerz. Talerze ogrzewane są od dołu parą i ulatnia się z nich amoniak "łotny" tj.  $\text{NH}_3$  i  $\text{CO}_2$  z  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . W dolnej części dodaje się wapna i desty-

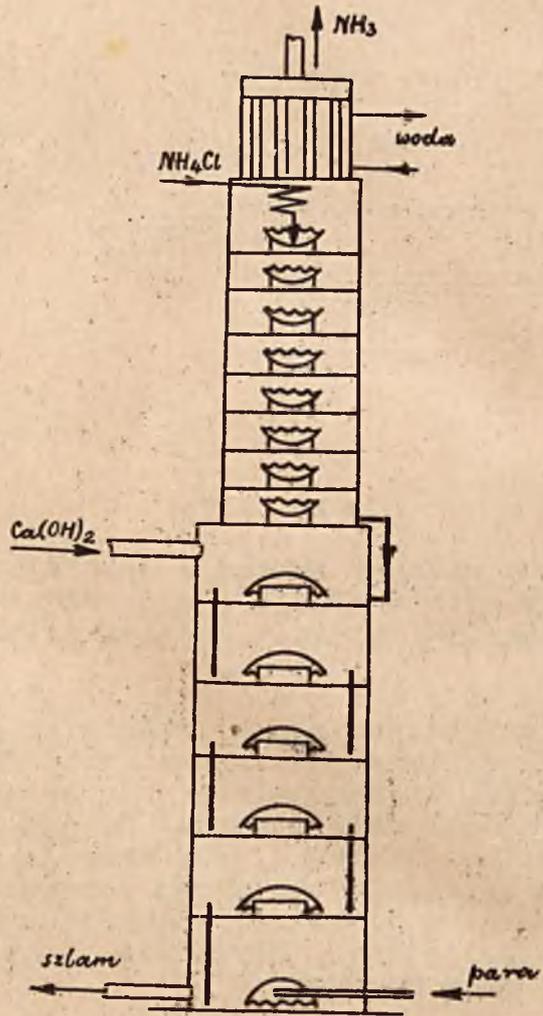
luje amoniak "nieletny" z  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . U góry gaz chłodzi się w chłodnicy do  $70^\circ\text{C}$ , nie niżej, gdyż powstałby  $\text{NH}_4/2\text{CO}_3$  zatykający rury. Chłodzenie ma na celu częściowe osuszenie gazu. Roztwór  $\text{CaCl}_2$  po odstaniu wyrzuca się.

Z m o d y f i k o w a n a m e t o d a S o l v a y a opisana będzie przy związkach azotu /azotach/, p. n.

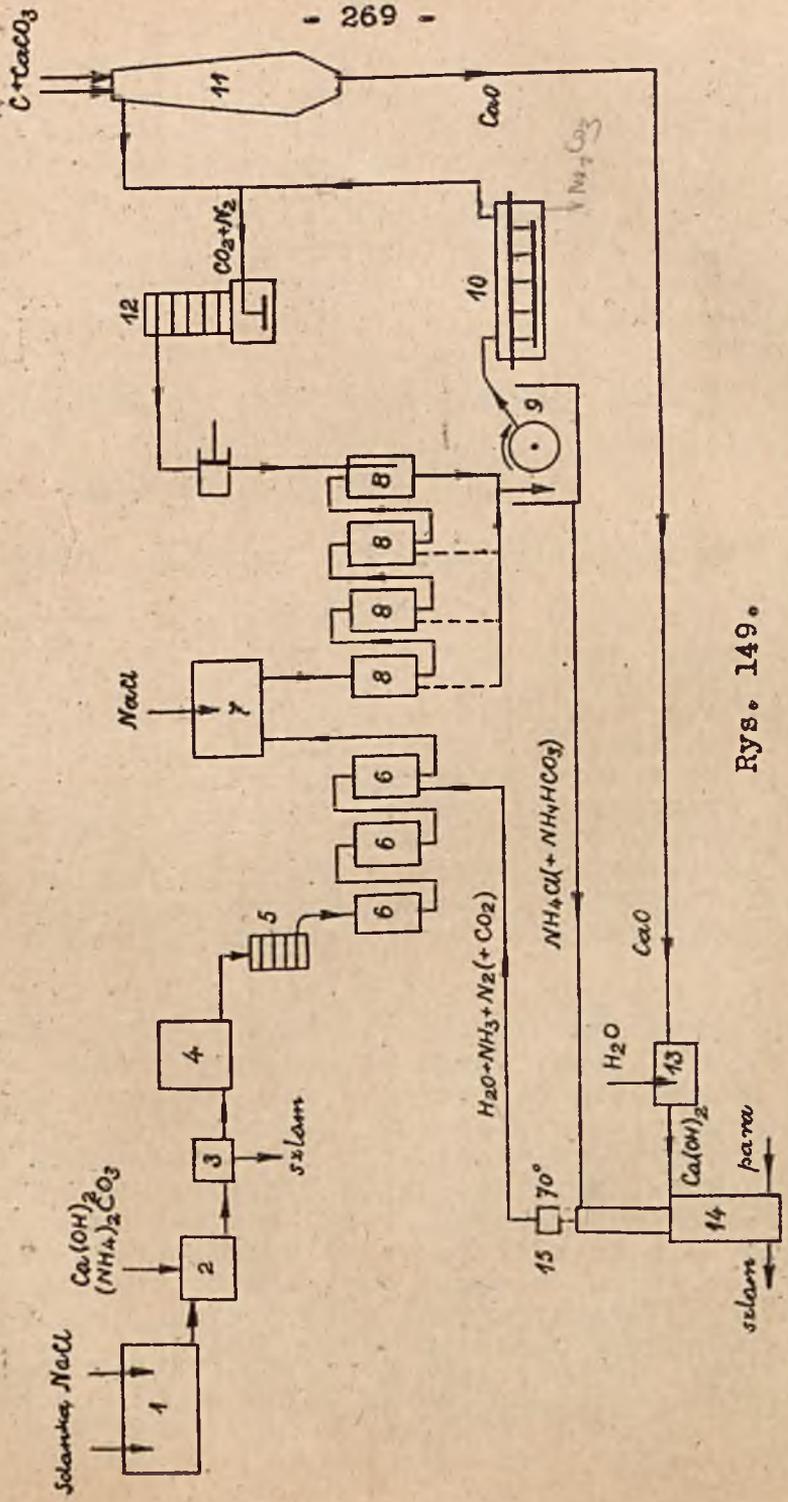
Schemat fabryki sody. Solvay'a /Rys.

149/.

1. Dosycanie solanki.
2. Oczyszczanie solanki.
3. Filtrowanie /prasy/.
4. Zbiornik solanki.
5. Kolumna do resztek  $\text{NH}_3$  i  $\text{CO}_2$ .
6. Nasycanie  $\text{NH}_3$ .
7. Dosycanie  $\text{NaCl}$ .
8. Karbonizacja.
9. Filtr obrotowy.
10. Panew Thelen a.
11. Piec wapienny.
12. Płuczka do  $\text{CO}_2$ .
13. Zbiornik do młeka wapiennego.
14. Regeneracja amoniaku.
15. Chłodzenie  $\text{NH}_3$ .



Rys. 148.



Rys. 149.

## ZWIĄZKI AZOTU.

### Literatura:

F. Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie  
1930.

Stickstoff: 9, 702;  
Luftverflüssigung: 7, 386;

Dolch: Betriebsmittelkunde für Chemiker, s.319.

**K w e s t i a   a z o t o w a .** Do niedawna zapotrzebowanie azotu pokrywano wyłącznie ze źródeł naturalnych /atmosfera, wiązanie azotu przez bakterie, pokłady saletry w Chile/. W miarę wzrostu zapotrzebowania na azot, związanego z przyrostem ludności wyłoniła się obawa przed wyczerpaniem zapasów: alarm podniósł Crookes. Zaczęto pracować nad syntezą związków azotu z azotu atmosferycznego. Zagadnienie to nie było łatwe, ale zostało rozwiązane pomyślnie i obecnie nietylko że nie ma "głodu azotu", ale mamy jego nadmiar: niektóre fabryki muszą się zamykać, inne ograniczają produkcję.

**Z a p a s y   i   o b i e g   a z o t u .** Głównym źródłem azotu jest atmosfera, w której znajduje się około  $36 \cdot 10^{14}$  tonn. Ulega on obiegowi zamkniętemu i ilość w atmosferze nie zmienia się. Wiązanie azotu jest bardzo trudne ze względu na jego bierność /stąd też pochodzi i nazwa/. Bierność tłumaczy się wielką trwałością cząsteczki  $N_2$ . Azot wiążą bakterie żyjące na korzeniach roślin motylkowych /t.zw. zielony nawóz/, poza tym łączy się on z tlenem przy wyładowaniach elektrycznych w powietrzu /podczas burz/. Azot uwalnia się przy paleniu ciał organicznych, gniciu etc., przy czym wraca do atmosfery. Około  $10^9$  tonn znajduje się w cyrkulacji, około  $90 \cdot 10^9$  tonn w torfie,  $30 \cdot 10^9$  tonn w węglu,  $1 \cdot 10^9$  w odpadkach i  $36 \cdot 10^6$  w saletrze.

**Właściwości azotu.** Jest gazem dwuatomowym; temperatura wrzenia:  $-195^{\circ}$ , temp. krytyczna:  $-147^{\circ}$ , ciśnienie krytyczne: 37 atm. Temperatura wrzenia jest niższa od temperatury wrzenia tlenu o  $13^{\circ}\text{C}$ , umożliwia to frakcjonowanie powietrza. Cechą charakterystyczną jest wielka trwałość cząsteczki  $\text{N}_2$ , ujawnia się to w bierności azotu. Azot daje związki z  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  i metalami dopiero w bardzo wysokich temperaturach, łatwiej reaguje z węglkami Ca i Ba, dając cjanamid Ca, względnie cjanek Ba. Azot aktywny /atomowy/, powstający ze zwykłego pod wpływem wyładowań elektrycznych jest czynny i łatwo daje związki z  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , metalami etc. Po ustaniu wyładowań następuje rekombinacja cząsteczek i dezaktywacja.

Związki azotu można podzielić na trzy grupy: 1/  $\text{NH}_3$  i jego pochodne, 2/  $\text{HNO}_3$  i jego pochodne, 3/ związki cjanowe.

**Zastosowanie azotu:** Jako surowiec do wyrobu syntetycznych związków, do konserwacji jako gaz obojętny /np. konserwacja gumy, do żarówek, termometrów etc./.

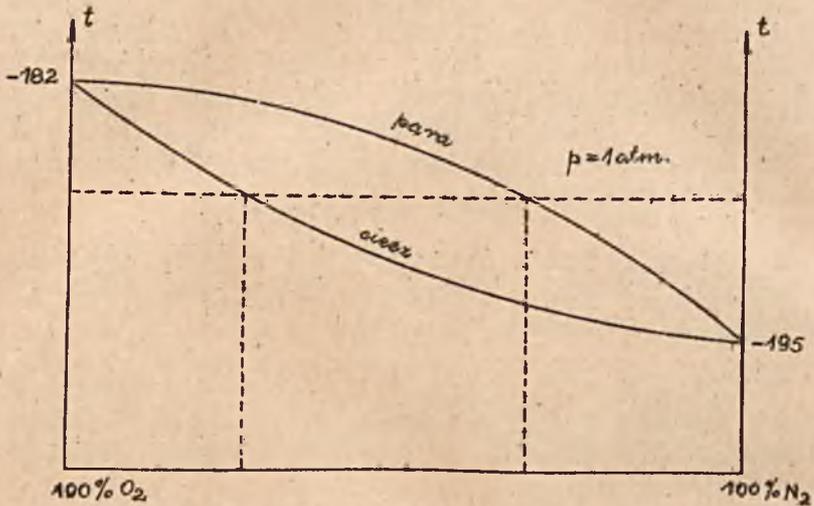
Otrzymywanie azotu: czerpie się go z atmosfery, której jest głównym składnikiem /ok. 79% obj./. Uskutecznić to można przez oddzielenie tlenu środkami redukującymi. Taki azot zawiera zawsze gazy szlachetne zawarte w powietrzu, głównie argon /ok. 1% /. Azot bezargonowy można otrzymać tylko przez rozkład związków azotu.

**Metody laboratoryjne:** absorpcja tlenu przez P, Cu, Fe, etc., przez spalenie tlenu i usunięcie produktów spalania oraz absorpcję resztek tlenu przez stopiony potas lub sól; przez rozkład termiczny  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ .

**Metody techniczne:** absorpcja tlenu przez BaO, utlenianie Cu, Fe i regeneracja metali gazem generatorowym, z gazów spalinowych /Frank-Caro/ przez spalenie resztek CO przez CuO, przez spalenie węglowodorów /Mościcki/ w powietrzu i absorpcję  $\text{CO}_2$  w KOH. Najważniejsza metoda polega na rektyfikacji

skroplonego powietrza /Linde i Claude/.

Zasady rektyfikacji powietrza /Rys.150/. Skład pary nad mieszaniną ciekłego azotu i tlenu jest inny niż skład cieczy, w parze za -



Rys. 150.

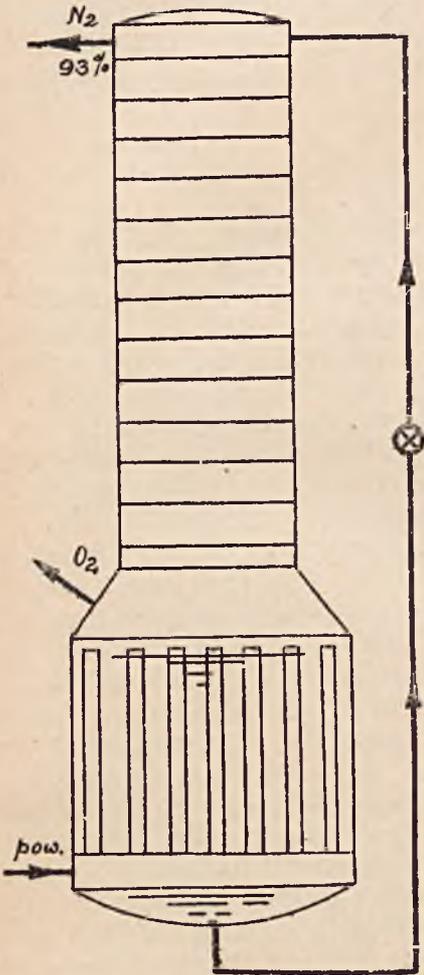
wsze jest więcej składnika bardziej lotnego, tj. azotu, w cieczy jest więcej składnika mniej lotnego, tj. tlenu. Dla stanu równowagi ilustruje to wykres obok załączony /t.zw. rybka/. Destylację mieszaniny prowadzi się w aparacie rektyfikacyjnym, złożonym z szeregu półek. Każdej półce odpowiada inna temperatura i inny skład cieczy i pary. Na najwyższej wrze niemal sam azot, na najniższej niemal sam tlen. Powietrze skroplone wprowadza się w środku. Destylacja odbywa się ciągle. Nie można jednak otrzymać zupełnie czystego tlenu i azotu: procent domieszki drugiego gazu zależy od miejsca zasilenia kolumny. Obniżając je można otrzymać bardzo czysty azot /99,8 %/, ale za to nieczysty tlen, lub na odwrót.

Różnice systemów Linde'go i Claude'a polegają na:

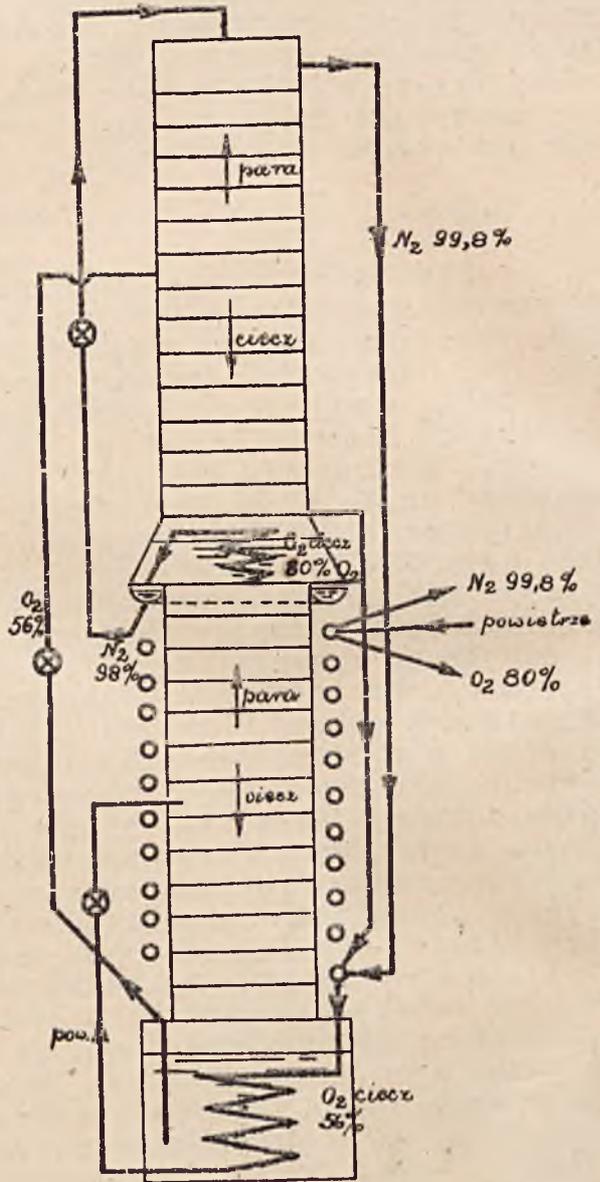
1/ sposobie rozprężania przy skraplaniu powietrza. Linde rozpręża nieodwracalnie przez wentyl redukcyjny, bez wykonania pracy przez gaz, Claude daje silnik, w którym gaz się rozpręża i wykonywuje pracę. 2/ U Lindego skrapla się całe powietrze i potem rozdziela przez rektyfikację w kolumnie, u Claude a już przy skraplaniu następuje częściowe rozdzielanie na  $O_2$  i  $N_2$ , a potem ostateczna rektyfikacja.

### A p a r a t u r a L i n d e ' g o .

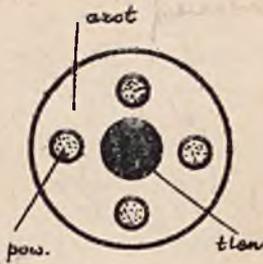
Przygotowanie powietrza: Należy usunąć  $CO_2$  /w wieży wypełnionej kokssem zraszanym roztworem  $KOH$ / oraz  $H_2O$ , co odbywa się po sprężeniu w kompresorze do kilku atmosfer. Sprężony i ogrzany gaz uwalnia się od wilgoci w  $CaCl_2$  i wymraża w chłodniku amoniakalnym, po czym wchodzi do kolumny Lindego. Obok przedstawione są 2 odmiany. W prostszej /Rys.151/ powietrze skrapla się oziębiane przez skroplony tlen i ciekłe wędruje do rektyfikacji, podlegając rozprężeniu w wentylu redukcyjnym. Azot jest 93%, tj. taki, jaki odpowiada stężeniu  $N_2$  w parze nad ciekłym powietrzem. W kolumnie drugiej odziedlenie jest lepsze: składa się ona z 2 kolumn, jedna nad drugą /czasem budują je obok siebie na jednym poziomie/. Kocioł górnej kolumny jest deflegmatorem i skraplaczem dolnej. Stosuje się rekuperację zimną, tj. sprężone powietrze jest chłodzone w przeciwnym kierunku przepływu powietrza w wężownicy otaczającej dolną kolumnę /Rys.152/. Wężownica składa się z szeregu rur zawartych w rurze prowadzącej powietrze /Rys.153/. Rury wewnętrzne prowadzą zimne gazy:  $O_2$  i  $N_2$ . Tak oziębione powietrze wchodzi do wężownicy chłodzonej ciekłym tlenem, skrapla się i po zredukowaniu ciśnienia do 4 atm. dostaje się na półki dolnej kolumny. Tlen ok. 56% zbiera się u dołu, azot ok. 98% u góry w korytku deflegmatora. Oba zostają skierowane do górnej kolumny: azot na górę, tlen pośrodku. U dołu zbiera się tlen ok. 80%, chłodzący deflegmator, górą schodzi azot 99,8%. W różnych typach aparatów liczby dotyczące stężenia gazów może być różne. Tlen i azot oddają swe zimno w wężownicy powietrza, dążącemu do kolumny. Zależnie od miejsca zasilania górnej kolumny można regulować czystość azotu i tlenu, np. można otrzymać 99,8%  $N_2$  i 80%  $O_2$ , albo 95%  $N_2$  i 99,8%  $O_2$ .



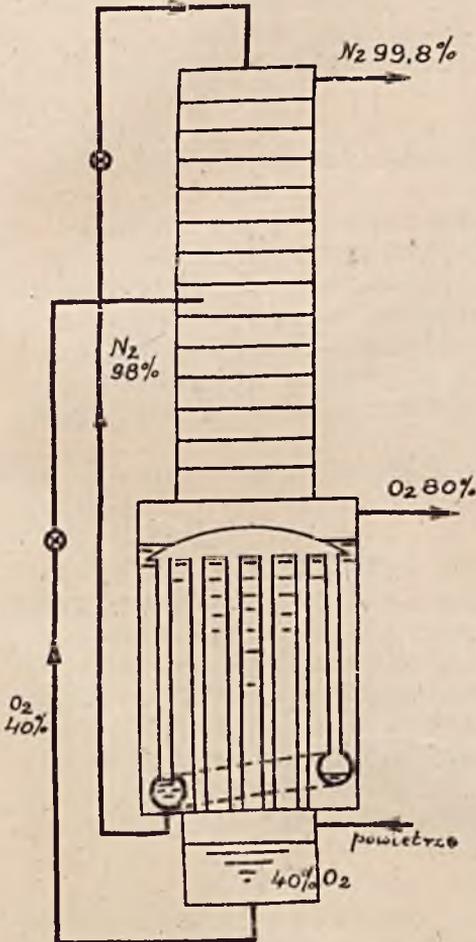
Rys. 151.



Rys. 152.



Rys. 153.



Rys. 154.

Aparaty te są bardzo starannie izolowane termicznie w celu uniknięcia strat "zimna".

Aparatura Claude'a /Rys.154/, podobna do Linde'go, posiada deflegmator do skroplonego powietrza. Część bogatą w N<sub>2</sub> zbiera się oddzielnie od części bogatej w O<sub>2</sub>. Kolumna posiada dzwony i przelewy. Cechą charakterystyczną różniącą od aparatu Linde'go jest częściowe skraplanie w deflegmatorze. Ekonomia pracy bardzo zależy od wielkości aparatu, duże są o wiele ekonomiczniejsze od małych; system Claude'a pracuje nieco taniej niż Linde'go.

PRZEMYSŁ SYNTETYCZNEGO  $\text{NH}_3$ .

Literatura:

- Fr. Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie  
1930;  
Ammoniak: 1, 349; Wasserstoff: 10, 379;  
Calciumcyanamid: 3, 1.
- P. Pascal: Syntheses et catalyses industrielles.
- Ost-Rassow: Lehrbuch der chemischen Technologie,  
1932, 268, 288.

Znaczenie syntezy  $\text{NH}_3$  jest ogromne. Dzisiaj nie sa-  
letra, a  $\text{NH}_3$  jest głównym źródłem azotu. Inne metody  
syntezy /np. spalanie  $\text{N}_2$  w łuku elektrycznym/ nie mogą  
konkurować z synteza  $\text{NH}_3$  i jego spalaniem na  $\text{NO}$  metodą  
Frank'a-Caro. Poza synteza  $\text{NH}_3$  drugie miejsce zajmuje  
wykorzystanie azotu zawartego w węglu i torfie drogą  
zgazowania wobec pary wodnej, co poprawia wydajność a-  
zotu jako  $\text{NH}_3$ . Te metody będą opisane w następnym roz-  
dziale.

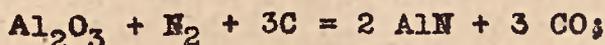
Główne metody syntezy  $\text{NH}_3$ :

1/ Synteza bezpośrednia z  $\text{N}_2$  i  $\text{H}_2$  polega na katali-  
tycznej reakcji pod wysokim ciśnieniem w temperaturze  
o ile można najniższej, ze względu na szybkość reakcji,  
na ogół nie niższej niż  $500^\circ$ . Katalizatorem jest żelazo  
metaliczne z dodatkami "aktywatorów". Istnieje szereg  
metod różniących się głównie ciśnieniem /100 - 1000  
atm./ i sposobami otrzymywania  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  oraz ich oczyszczenia;  
opisaną będą metody: Haber'a /B.A.S.F./, Claude'a, Casale'a,  
Fauser'a, Norsk-Hydro, Mont-Cenis, oraz fabrykacja w Mościcach.

2/ Synteza za pośrednictwem cjanamidu wapnia polega  
na przygotowaniu węglika wapnia z wapna i koksu w  
piecu elektrycznym, następnie na wiązaniu azotu przez  
węgiel również w piecu elektrycznym i na rozkładzie cja-

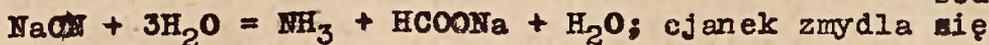
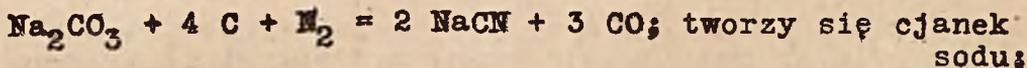
namidu przez wodę. Proces zużywa bardzo dużo energii elektrycznej i nie opłaca się wobec metody syntezy bezpośredniej.

3/ Synteza za pośrednictwem azotków /met. Serpek'a/ polega na przygotowaniu AlN z boksytu i N<sub>2</sub> wobec koksu w bardzo wysokiej temperaturze wobec katalizatorów, oraz na rozkładzie azotku żugiem:



Z glinianu można strącić metodą Bayer'a czysty Al/OH/3 do fabrykacji glinu. Metoda ta łączy więc w sobie 2 metody i jest bardzo ładna, ale nie weszła do techniki, gdyż: a/ nie ma dość odpornego materiału na piec, b/ powstawanie AlN nie jest ilościowe i idzie z komplikacjami.

4/ Synteza za pośrednictwem cjanoków. Alkalia reagują z N<sub>2</sub> wobec żelaza:

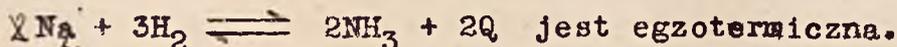


parą wodną na mrówczan i amoniak. Ta metoda jest za droga.

Wnioski: Obecnie żadna metoda nie może konkurować z syntezą bezpośrednią.

W ł a s n o ś c i a m o n i a k u . Amoniak jest w warunkach normalnych gazem bezbarwnym o silnej, przenikliwej woni, występuje w przyrodzie rzadko, jako produkt rozkładu białek i innych związków azotu. Występuje tylko przejściowo, zamieniając się w sole NH<sub>4</sub>. Temperatura wrzenia: - 33,7°; temp. krzepnięcia: - 78°; rozpuszczalność w wodzie jest bardzo znaczna, w 0°C. w 1 gr. H<sub>2</sub>O rozp. się 0, 899 gr. NH<sub>3</sub> albo 1146 cm<sup>3</sup>, rozpuszczalność zmniejsza się ze wzrostem temperatury. Prężność pary ciekłego NH<sub>3</sub> jest dość znaczna, nawet w temperaturze krzepnięcia 754 mm. Hg/.

Warunki tworzenia się  $\text{NH}_3$  z  $\text{N}_2$  i  $\text{H}_2$  były podstawą metody syntezy bezpośredniej. Pracował nad tym Le Chatelier, rozwiązanie zagadnienia jest zasługą Habera.  
Reakcja:



Q zależy od temperatury: w  $T = 0^\circ / -273^\circ\text{C} /$  wynosi 950 Kcal; w  $t = 466^\circ\text{C}$ : 12670 Kcal; w  $t = 659^\circ\text{C}$ : 13100 Kcal.

**Wpływ temperatury:** W temperaturze pokojowej równowaga jest przesunięta silnie ku  $\text{NH}_3$ , ale szybkość syntezy jest niezmiernie mała, zaś w temperaturach wysokich szybkość jest dostateczna, ale zupełnie niekorzystne położenie równowagi. To jest główna trudność syntezy. Należy więc znaleźć katalizator przyspieszający reakcję dostatecznie w temperaturze możliwie niskiej.

**Wpływ ciśnienia:** W reakcji:

$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  z 4 objętości gazu powstają 2 objętości, zatem zwiększanie ciśnienia wpływa na przesunięcie równowagi ku  $\text{NH}_3$  /reguła Le Chatelier-Braun a/. Ponieważ mamy tutaj małe wydajności, nie jak przy syntezie  $\text{SO}_3$ , więc staramy się stosować duże ciśnienie.

**Wydajność i zawartość  $\text{NH}_3$ :**  
Wydajność  $/x/$  jest stosunkiem objętości przereagowanej  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$  do objętości wejściowej; zawartość  $\text{NH}_3$   $/y/$  jest stosunkiem objętości  $\text{NH}_3$  do objętości mieszaniny poreakcyjnej. Ponieważ objętość w reakcji się zmienia, więc  $x \neq y$  i zawsze  $x > y$ .

Zwiększone ciśnienia z jednej strony zwiększają wydajność, z drugiej zwiększają koszty aparatury i pracy na sprężanie gazów. Energia zużyta na sprężanie gazu jest proporcjonalna do logarytmu ciśnienia.

Niżej przytoczone rozumowanie /przy założeniu, że proces jest izotermiczny / daje nam zależność między pracą a ciśnieniem.

$$dW = - p \cdot dv$$

$$pv = \text{const} \quad p \cdot dv + v \cdot dp = 0$$

$$v = \frac{k}{p} \quad p \cdot dv = -v \cdot dp$$

$$dW = v \cdot dp = k \cdot \frac{dp}{p}$$

$$W = k / \ln p_1 - \ln p_0 /$$

Wzrost ciśnienia daje stosunkowo dużą wydajność tak, że koszty ciśnienia są mało znaczące.

W syntezie amoniaku stosowano różne ciśnienia np. w met. Mont-Cenis ok. 95 atm., w met. Claude a 1000 atm. Obecnie są prowadzone próby syntezy bez kontaktu jedynie pod b. dużym ciśnieniem ok. 2000 atm. /we Francji/.

S z y b k o ś ć p r o c e s u zależy od temperatury i kontaktu. Stosujemy kompromis szybkości z wydajnością. Zmieniają się one w przeciwnych kierunkach ze zmianą temperatury, jednak zasadniczą rolę odgrywa kontakt.

K o n t a k t y . Bardzo wiele ciał próbowano użyć jako kontakty, np. osm /bardzo dobry, ale drogi /, uran /wrażliwy na wodę/. W technice stosuje się metaliczne żelazo /Bosch/, otrzymywane np., przez redukcję wypróżnionego azotanu żelaza wodorem w piecu kontaktowym. Bardzo ważną rolę odgrywają aktywatory, np.  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ; prawdopodobnie utrudniają one zmniejszenie się ilości miejsc aktywnych przez rekrytalizację i zmniejszenie powierzchni czynnej kontaktu. Aktywatory pełnią jednocześnie rolę podłoża, np. kontakt Uhde go otrzymywany z żelazocjanku glinu, pozwala znacznie obniżyć temperaturę reakcji bez zmniejszenia szybkości, poprawia przez to wydajność. Także dobre jest żelazo z karbonylku.

T r u c i z n y k o n t a k t ó w : związki S, P, As;  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ . te ostatnie działają przejściowo, można więc stosować "kurację" kontaktu .

Zagadnienia techniczne syntezy  $NH_3$ .

1/ Tanie wytwarzanie surowców.

2/ Czystość gazów ze względu na zatrucia kontaktu.

3/ Regulacja przebiegu reakcji i temperatury, jak przy syntezie  $\text{SO}_3$ . To jest szczególnie ważne w met. Claude'a, gdzie są duże wydajności i duże ogrzanie.

4/ Sprawa cyrkulacji, zwłaszcza pod niskimi ciśnieniami.

5/ Sprawa usuwania  $\text{NH}_3$ . Tutaj najlepsze jest wykraplanie, ale napotyka na trudności, bo jest mało  $\text{NH}_3$  w gazach /np. 7%/ i trzeba bardzo znacznie obniżyć temperaturę. Osiągnąć można temperaturę krzepnięcia  $\text{NH}_3$  i zatkanie się rur. Łatwiej jest to przeprowadzić przy wysokich ciśnieniach, bo wtedy większą jest zawartość  $\text{NH}_3$  w gazach poreakcyjnych i nie trzeba tak silnie oziębiać.

### Surowce.

A z o t wytwarza się przez rektyfikację powietrza, z gazu generatorowego, lub jednocześnie z wodorem, przez spalanie wodoru w powietrzu.

W o d ó r: 1/ z gazu wodnego, 2/ z gazu kokso-wniczego, 3/ z elektrolizy wody, 4/ met. Lillienroth'a, tj. przez utlenianie fosforu parą wodną, 5/ działanie parą wodną na Fe, 6/ wodór z metanu.- Trzy sposoby ostatnie nie stosują się na większą skalę w praktyce, aczkolwiek ostatni ma niewątpliwie przyszłość przed sobą.

W o d ó r z g a z u w o d n e g o /met. Chorzowska i Mościcka/ oraz

W o d ó r z g a z u w o d n e g o i a z o t z p o w i e t r z n e g o /met. B.A.S.P./:

Gaz wodny	Gaz powietrzny		Tablica ta odnosi się do gazu z koku. Gaz z węgla zawiera $\text{CH}_4$ , który nie jest szkodliwy, gdyż nie truże kontaktu i dlatego nie bierzemy go pod uwagę. Gazy należy mieszać w takim sto-
51%	-	$\text{H}_2$	
41%	30%	$\text{CO}$	
4%	3%	$\text{CO}_2$	
4%	67%	$\text{N}_2$	

sunku, by do syntezy przypadają: 3 H<sub>2</sub> na 1 N<sub>2</sub> oraz uwolnić od CO, szkodliwego dla kontaktu. Odbývá się to przy pomocy reakcji zwanej konwersją:  
 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2 + 10,6 \text{ Kcal.}$  Reakcja jest odwracalna i nie przebiega do końca, część CO zostaje niezmieniona.

Zmieszano, np. 2 cz. gazu wodnego i 1 cz. powietrznego; skład gazu: H<sub>2</sub> - 34 cz.; N<sub>2</sub> - 25 cz.; CO<sub>2</sub> - 4 cz.; CO - 37 cz. /razem 100%. Do konwersji dodano n-krotną w stosunku do całej ilości gazu ilość wody /tj. 100n/, przy czym y części CO nie przereagowało. Skład gazu:

H<sub>2</sub>: 34+37 - y cz. = 71 - y cz.; N<sub>2</sub>: 25 cz.; CO: y cz.;

CO<sub>2</sub>: 37+4 - y cz. = 41 - y cz.; H<sub>2</sub>O: 100 n - /37 - y/ cz.;

$$K = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad K = \frac{V_{\text{CO}_2} \cdot V_{\text{H}_2}}{V_{\text{CO}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{/41-y/ \ /71-y/}{y \ /100n - 37+y/}$$

/Objętości są proporcjonalne do ciśnień cząstkowych/.

Zakładając, że y → 0, można wzór uprościć:

$$K = \frac{41 \cdot 71}{y/100n - 37/} = \frac{0,01 \cdot 41 \cdot 71}{yn - 0,37} = \frac{29,11}{yn - 0,37};$$

$y = \frac{29,11}{Kn - 0,37}$  Wielkość K wynosi zależnie od temperatury 4 do 10, więc bez dużego błędu można wzór dalej uprościć:

$$y = \frac{29,11}{K \cdot n}$$

Stąd wniosek, że ilość pozostałego CO jest odwrotnie proporcjonalna

do nadmiaru wody. Zakładając n = 1, 2, 3, i t.d. można obliczyć y, o ile znamy K. W temp. 500°, w której się to przeprowadza, przy n = 2 do 3, y = ok. 2%.

Nadmiar wodoru. Mieszając gazy należy pamiętać, że wodór łatwo dyfunduje z aparatury i że musi być

dlatego w pewnym nadmiarze. Trzeba brać więcej niż 2 cz. gazu wodnego na 1 cz. gazu powietrznego, np. 2,25 cz. : 1 cz.

Usuwanie CO<sub>2</sub> odbywa się przez wymywanie wodą, resztki pochłania się w NaOH.

Usuwanie CO : 1/ Absorpcja amoniakalnym roztworem soli miedziawych /mrowczanem, lub węglanem/. Ten roztwór wiąże CO dość słabo i dochodzi do stanu równowagi. Wyższa temperatura i niższe ciśnienie mają wpływ ujemny na absorpcję, absorbujemy więc CO z gazu silnie sprężonego przed syntezą. Regeneracja roztworu odbywa się przez ogrzewanie; jest on kosztowny. Sposób ten jest niedogodny.

2/ Wymywanie CO przez ciekły azot w przeciwnym kierunku. Gaz ubożeje w CO, wzbogaca się w N<sub>2</sub>. Ponieważ nie usuwa się CO do końca, więc należy usunąć jego resztki. Stosujemy reakcję t.zw. prekatalizy, tj.



To odbywa się na kontakcie pod ciśnieniem, przy czym powstaje już nieco NH<sub>3</sub>. Stosujemy zużyty kontakt od syntezy amoniaku.

W o d ó r z g a z u k o k s o w n i c z e - g o. Gaz ten wykrapla się częściowo /met. Claude a i Linde go /

Skład gazu surowego suchego:

H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>
47	21	20,5	5,5	3	1,8	1,2

Skład gazu po wykropleniu:

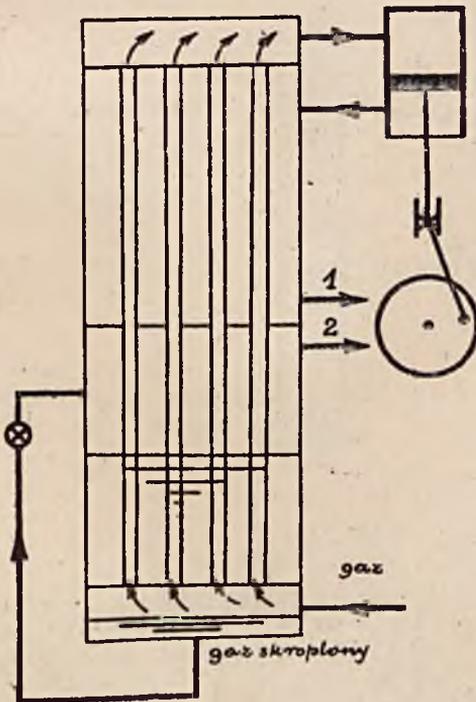
79	19,2	-	1,8	-	-	-
----	------	---	-----	---	---	---

Skład cieczy:

8	25	50	10,5	-	3	3
---	----	----	------	---	---	---

Choć gaz koksowniczy jest drogi, to jednak część oddzielona jest "uszlachetniona", gdyż ma większą wartość opałową niż początkowo; zawdzięcza to obecności metanu w dużym procencie.

Przygotowanie gazu. Gaz płucze się w olejach smołowych dla oddzielenia benzolu, wodą i ługiem dla oddzielenia  $\text{CO}_2$  i suszy. Frakcjonowanie odbywa się w kolumnie Claude'a, jak na rysunku 155, albo w kolumnie Linde'go, jak do rektyfikacji powietrza. Claude stosuje rozprężanie w motorku, który smarowany jest ciekłym azotem. Przez /1/ wychodzi gaz bogaty w  $\text{H}_2$ , przez /2/ gaz bogaty w  $\text{CH}_4$ . Gaz /1/ zawiera zamało azotu do syntezy, bo 19 cz. na 79 cz.  $\text{H}_2$ , trzeba go wzbogacić w  $\text{N}_2$  i uwolnić od  $\text{CO}$ . Odbywa się to przez wymywanie ciekłym azotem, jak w metodzie poprzedniej. Azot regeneruje się przez reakcję prekatalizy,  $\text{CO}$  przechodzi w  $\text{CH}_4$ . Sposób ten stosuje się w met. Claude'a i w Mont-Cenis, a u nas w Knurowie na Śląsku.

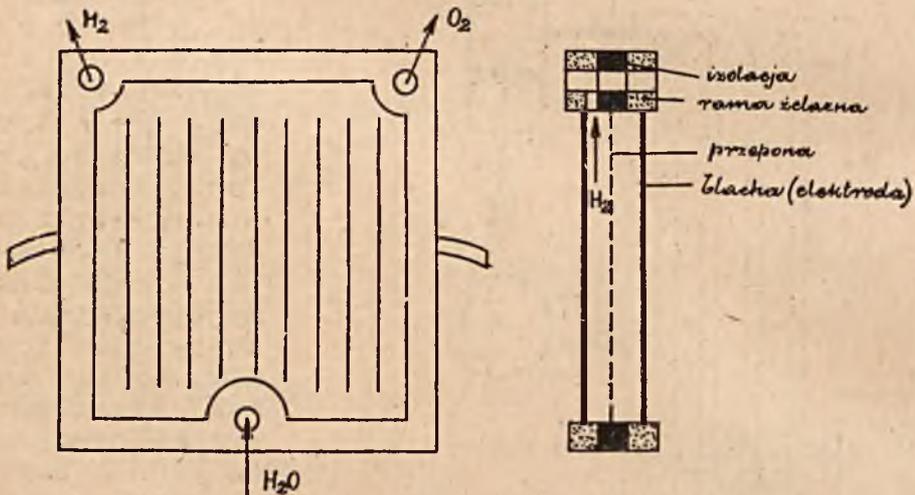


Rys. 155.

W o d ó r  
e l e k t r o l i  
t y c z n y . N i e  
używamy tutaj wo-  
doru z elektroli-  
zy  $\text{NaCl}$ , bo jest  
on niedostatecz-  
nie czysty i pro-  
dukcja jest za ma-  
łą. Elektrolizuje-  
my specjalnie roz-  
twory alkaliczne:  
 $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , daw-  
niej stosowano  
rozcieńczony  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  
co jednak zarzucono.  
Elektrody są żelaz-  
ne, anody grubo ni-  
klowane. Naczelną  
zasadą jest jaknaj-  
większa czystość  
gazu, co osiąga się  
przez odpowiednią  
budowę elektrolize-  
ra, konstrukcję prze-  
pon i stosowanie czystej wody do

elektrolizy.

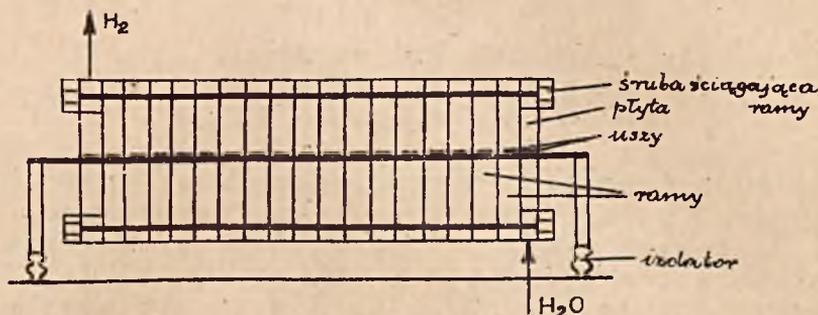
Istnieje wiele systemów elektrolizerów, obecnie najbardziej popularne są aparaty zbudowane podobnie do pras filtracyjnych, /Rys. 156 i 157/: ramy kwadratowe, lub okrągłe, żelazne, posiadają niklowane blachy, podobnie jak ramy pras filtracyjnych i otwory: dwa w górnych rogach, służące do odprowadzania tlenu i wodoru, oraz jeden u dołu, dla doprowadzania wody. Po złożeniu kilkudziesięciu takich ram przedzielonych warstwami izolatora i przeponami przenikliwymi dla jonów, ale nie dla gazów, tworzą się z wyżej opisanych otworów 3 kanały przebiegające wzdłuż całego aparatu. Ramy opierają się na prętach bocznych przy pomocy wystających "uszów" /Rys. 156/ i z obu końców zamknięte są płytami żelaznymi dociśniętymi przy pomocy śrub. Prąd doprowadza się z obu końców do płyt krańcowych, przepływa on



Rys. 156.

kolejno przez wszystkie przestrzenie zawarte między ramami, z których każda jest jednym ogniwem elektrolitycznym. Gazy nie mieszają się ze sobą, dzięki zastosowaniu przepon. W metodzie Pechkranz a przeponami są blaszki niklowe o grubości 0,1 mm. o bardzo małym oporze elektrycznym, subtelnie dziurkowane /900 - 1200 otworów na 1  $cm^2$ /. Zużycia energii wynosi około

4 - 5 KWG/lm<sup>3</sup> wodoru, jest więc dość duże.



Rys. 157.

Elektroliza pod ciśnieniem ma dwa plusey: wpływa korzystnie na zmniejszenie napięcia i daje gaz sprężony. Mimo to nie stosuje się w technice na dużą skalę.

Azot z powietrza i wodoru. Ta metoda wiąże się z poprzednią, bo stosuje się ją do wodoru elektrolitycznego u Fauser'a. Aby otrzymać mieszankę  $3 \text{H}_2 + \text{N}_2$  z powietrza i wodoru, trzeba mieszać je z  $\text{H}_2$  i spalić tlen.

Przykład 17: 1,25 mola powietrza dostarcza:

należy użyć 3,5 mola wodoru:	$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol } \text{N}_2 \\ 0,25 \text{ mola } \text{O}_2 \\ 0,50 \text{ mola } \text{H}_2 \\ 3 \text{ mole } \text{H}_2 \end{array} \right\} 0,50 \text{ H}_2\text{O}$
------------------------------	---

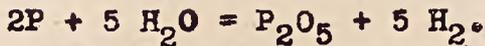
powstaje 2 mole  $\text{NH}_3$ .

Należy więc mieszać gazy w tym stosunku, spalić, skondensować wodę i osuszyć. Koszt azotu mierzy się tutaj ilością zużytego wodoru. Można go znacznie zmniejszyć, używając nie powietrza, a gazy ubogie w tlen, jako źródło azotu. Fauser stosuje do tego celu gazy ze spalania amoniaku na tlenek azotu: zawierają one 1-2%  $\text{O}_2$ , resztę stanowi azot. Zużycie wodoru zmniejsza się znacznie: około 8 razy. Pozostały tlen usuwa się na

kontakcie Ni + Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

I n n e m e t o d y :

1/ Metoda fosforowa Lilienroth'a



Reakcja przebiega prawdopodobnie za pośrednictwem powstającego przejściowo kwasu metafosforowego. Obok P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i H<sub>2</sub> powstaje nieco P/OH/3, P<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i PH<sub>3</sub>. Ten ostatni jest bardzo szkodliwy, ze względu na kontakt. Również szkodliwy jest P/OH/3. Metoda ta nie wyszła jeszcze z okresu prób.



powstały tlenek można regenerować gazem wodnym lub świetlnym, np.:



3/ Wodór z metanu:  $CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$  na kontakcie niklowym.

Metodę tę studiują między innymi u nas w Mościcach.

S t o s o w a l n o ś ć r ó ż n y c h m e t o d zależy od warunków miejscowych. Metody elektrolityczne dają się stosować tylko tam, gdzie są tanie źródła energii elektrycznej /od 1 grosza za KWG/, metody oparte na gazie koksowniczym tam, gdzie koks jest bardzo poszukiwany /np. do metalurgii żelaza/. W pozostałych wypadkach otrzymuje się wodór z gazu generatorowego razem z azotem lub też azot z powietrza przez rektyfikację. W tych wypadkach /np. w I.G./ zależy nam na szczególnie niskiej cenie gazu wodnego, który stosuje się nie tylko do syntezy NH<sub>3</sub>, ale jak w I.G. także od uwodorniania CO na sztuczne ciekłe paliwo /prace Fischer'a omówione w technologii paliwa/. Dlatego jako surowca na gaz wodny użyto nie koksu, który jest drogi, a węgla brunatnego drobnego i bardzo taniego. Paliwo to zgazowuje się w dużych generatorach /Winklera/. Zawiera ono dużo części lotnych, wobec prądu gazu zachowuje się, jak ciecz tj. nie stawia niemal wca-

le oporu, cząstki paliwa otoczone są bowiem warstwą gazu. Powierzchnia zetknięcia jest duża. Powstaje  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  i inne ciała. Ta metoda stosuje się dotąd tylko w I.G.

Oczyszczanie gazów jest zagadnieniem bardzo ważnym i trudnym ze względu na zatrucie kontaktu. Opisane będzie przy poszczególnych metodach.

### Zagadnienia reakcji kontaktowej.

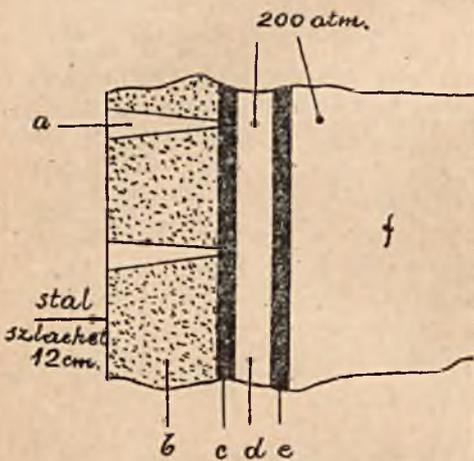
**T e m p e r a t u r a i c i ś n i e n i e .**  
Zarówno jedno, jak i drugie musi być znacznie podwyższone: temperatura ze względu na szybkość procesu, ciśnienie ze względu na wydajność. Początkowo stosowano 600° i 200 atm. /Haber-Bosch/, obecnie pracuje się od 400° i nawet niżej od 100 atm. /Mont-Cenis/, aż do 1000 atm. /Claude/. Im niższa jest temperatura, a wyższe ciśnienie, tym większa wydajność. Temperaturę można obniżyć, stosując silnie działające kontakty. /met. Mont-Cenis/. Pozwoliło to nawet na obniżenie ciśnienia bez wielkiej straty dla wydajności. W ten sposób uniknięto patentu Habera na ciśnienie wyższe od 100 atm.

**C y r k u l a c j a .** Gdy wydajności są małe /ok. 7% - Haber/, trzeba stosować cyrkulację, tj. gazy po usunięciu  $\text{NH}_3$ , zawracać do obiegu, uzupełniwszy straty  $\text{N}_2$  i  $\text{H}_2$ . Duża wydajność /40 do 50% met. Claude a/ pozwala uniknąć cyrkulacji przez ustawienie szeregowo kilku aparatów.

**K o n t a k t y:** Czynną częścią kontaktów jest Fe, sposoby przygotowania są otoczone tajemnicą. Najczęściej stosuje się zredukowany  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ze spalonego żelaza, lub rozłożony żelazocjanek glinu /met. Mont-Cenis/.

**A p a r a t u r a** musi znosić dobrze wysokie ciśnienie i wysoką temperaturę. Trzeba stosować specjalne drogie stale szlachetne chromowe. Tylko przy ciśnieniach niższych od 100 atm. można stosować stale tańsze. W sposobie Haber'a /aparatura - Bosch a/ aparatura posiada 2 ścianki pełniące funkcje: zewnętrzna, gruba wytrzymuje ciśnienie, oddzielona jest przestrzenią wypełnioną azotem pod ciśnieniem reakcji, od ścianki drugiej, wytrzy-

mującej temperaturę, ale nie poddanej ciśnieniu /Rys.158/. Ponieważ wodór silnie dyfunduje przez stal, reaguje z węglem w niej zawartym, dając  $CH_4$  słabo dyfundujący, mogą powstać naprężenia rozrywające. Daje się więc dziurki stożkowe /a/ w płaszczu zewnętrznym /b/. Tymi dziurkami wodór łatwo uchodzi z materiału. Wyłożenie /c/ łatwo przepuszcza wodór; między nim a płaszczem wewnętrznym /e/ znajduje się przestrzeń /d/ ze sprężonym azotem. Wewnątrz tej rury /f/ znajduje się kontakt.



Rys 158.

Wymiana ciepła jest ważna ze względu na przegrzewanie i zmniejszenie wydajności. Szczególnie ważna jest przy dużych wydajnościach i ciśnieniach /met. Claude'a/, bo tam się więcej ciepła wydziela. Sposób wymiany jest rozmaity u różnych konstruktorów. U Habera odbywa się poprzez blachę falistą. Szczegółowe opisy znajdują się niżej.

Oddzielanie wytworzonego  $NH_3$  odbywa się dwoma spo-

sobami:

- 1/ Przez wymywanie wodą, co stosujemy do gazów niskoprocenowych, lub
- 2/ Przez wykraplanie stosowane ze względów wyżej podanych do gazów bogatych. Opisy szczegółowe podane będą niżej.

Opisy poszczególnych metod:

Metoda Haber-Bosch'a /B.A.S.F. w Oppau/.

Cechy charakterystyczne:

- 1/  $H_2$  i  $N_2$  z gazu wodnego i powietrznego,
- 2/ Synteza pod ciśn. 200 atm, wydajność 7%  $NH_3$ ,
- 3/ Wymywanie  $NH_3$  wodą pod ciśnieniem.

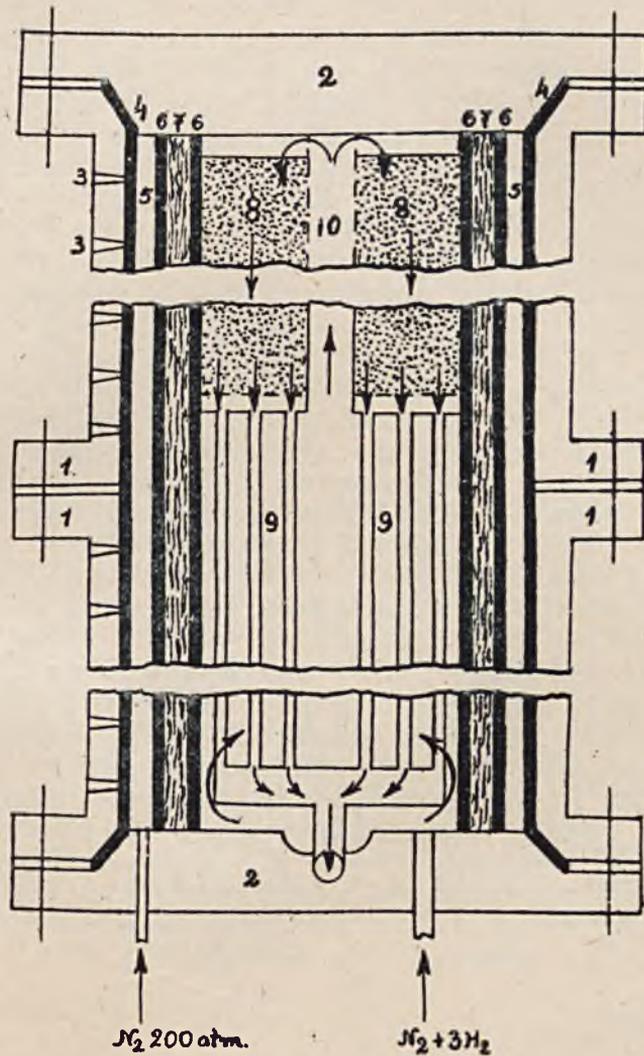
Schemat rys. 159.

Gaz wodny wytwarza się w generatorze /1/ z rusztem obrotowym /typ Kerpely ego/, gaz powietrzny wytwarzano dawniej w generatorze analogicznym /2/, jako paliwo stosowano koks. Obecnie stosują również generator Winklera do miążkiego i taniego węgla brunatnego .

Działanie generatora ma 2 fazy: 1/ wdmuchiwanie powietrza /tworzy się gaz powietrzny/, 2/ wdmuchiwanie pary wodnej /powstaje gaz wodny/. Paliwo stawia mały opór i zachowuje się jak ruchliwa ciecz. Następnie gazy powietrzny i wodny czyści się w skruberach z wodą /3/, i zbiera w oddzielnych zbiornikach /4/ i /5/. Zmieszane w odpowiednim stosunku przechodzą do pieca konwersyjnego /6/. Konwersja odbywa się w 2 stadiach i jest posunięta daleko /do 1,6% CO/, ze względu na dalsze oczyszczanie amoniakalnymi solami miedziawymi. Gaz skonwertowany przechowuje się w zbiorniku /7/, skąd pompa na 25 atm. /8/ tłoczy go do wieży zraszanej wodą /9/. Tutaj usuwa się  $CO_2$ , zaś resztki w następnej płuczce z roztworem NaOH /10/. Wodę spływającą z wieży /9/ używa się do pędzenia turbinki i w ten sposób regeneruje się około 50% jej energii. Następnie sprężarka /11/ spręża gaz do 200 atmosfer. W cylindrze stalowym /stal zwykła, gdyż temp. zwykła/ odbywa się wymywanie CO przez sole miedziawe. Roztwór regeneruje się w /13/ i zostaje z powrotem wtłoczony przez pompę /14/ na kolumnę. Kolumna jest wypełniona pierścieniami Raschiga. Wydzielony tutaj CO, oraz poprzednio  $CO_2$ , mogą służyć do różnych ubocznych fabrykacji, np. sody metodą Solvay a, fosgeny etc. Wymyty gaz dąży przez chłodnik, w którym się pozbywa wilgoci do aparatu kontaktowego B.A.S.F. /15/ przedstawionego na rysunku 160.

Zewnętrzny cylinder /1/, złożony z dwóch części ześrubowanych , posiada dwie masywne pokrywy /2/ przyśrubowane. Jako materiał służy stal szlachetna 12 cm. grubości. Średnica cylindra wynosi 110 cm., wysokość





Rys. 160.

12 metrów. W ściankach znajdują się otwory stożkowe /3/ do wodoru o najmniejszej średnicy ok. 0,5 do 1 mm. Cylinder wraz z zawartością waży 60 tonn i stoi w ochronie fortecznej na wypadek wybuchu. Wnętrze wyłożone jest warstwą ok. 2 cm. stali miękkiej, zasłaniającej otwory dla wodoru /4/. Między tą warstwą a następną znajduje

się 2-u cm. przestrzeń, wypełniona azotem pod ciśn. 200 atm. /5/, dalej następuje cylinder stalowy, wytrzymujący wysoką temperaturę, złożony z dwu warstw /6/, przedzielonych izolacją cieplną /7/. Wewnątrz tego cylindra w górnej części aparatu znajduje się kontakt /8/, w dolnej wymiennik ciepła /9/. Mieszanina  $3H_2 + N_2$  wchodzi między rurki, dąży do góry i ogrzewa się od gazów poreakcyjnych, po czym rurą o 10 cm. średnicy /10/ dziurkowaną u góry dostaje się do górnej części kontaktu, przez który podąża w dół i reaguje. Gaz po reakcji wychodzi przez sito, na którym leży kontakt, dalej przez rurki wymiennika na zewnątrz, po czym do chłodnika wodnego, /Schemat główny, punkt 16/, w którym chłodzi się, by zwiększyć rozpuszczalność  $NH_3$  w wodzie, wreszcie wchodzi do systemu absorberów /17/, zasilanych wodą pod ciśnieniem 200 atm. Dostarcza jej pompa /18/. Dawniej stosowane absorbery działały w sposób jednocześnie wspólny i przeciwny: do każdej z 3 wężownic wchodził gaz i ciecz we wspólnym kierunku, ale najświeższa ciecz skierowana była tam, gdzie gaz był najuboższy /przeciwny/. Gazy i ciecz przechodziły przez wężownice /19/, chłodzone wodą dla odprowadzenia ciepła absorpcji  $NH_3$  przez wodę, po czym oddzielały się od siebie w garnkach /20/: ciecz spływała niżej, gaz dążył wyżej. Obecnie częściej stosują się skrubery. Pompa cyrkulacyjna zawraca gazy do obiegu /21/. Co pewien czas należy gazy wypuścić na zewnątrz z powodu nagromadzenia się w nich argonu z powietrza. Woda amoniakalna rozpuszcza pod tym ciśnieniem sporo  $N_2$  i  $H_2$ , które po rozprężeniu wydzielają się i trzeba je zawrócić do obiegu.

### Metoda Claude'a.

#### Cechy charakterystyczne:

1/ wódór z gazu koksowniczego, azot ze skroplonego powietrza, 2/ Synteza odbywa się pod ciśnieniem 1000 atm., co daje 40 - 50% zawartości  $NH_3$  i pozwala nie stosować obiegu. 3/ Wykraplanie otrzymanego  $NH_3$ .

#### Schemat /Rys. 161/.

Gaz z koksowni tłoczony jest przez pompę /1/ do płuczki benzolowej /2/, w której oleje wymywają zeń benzol.

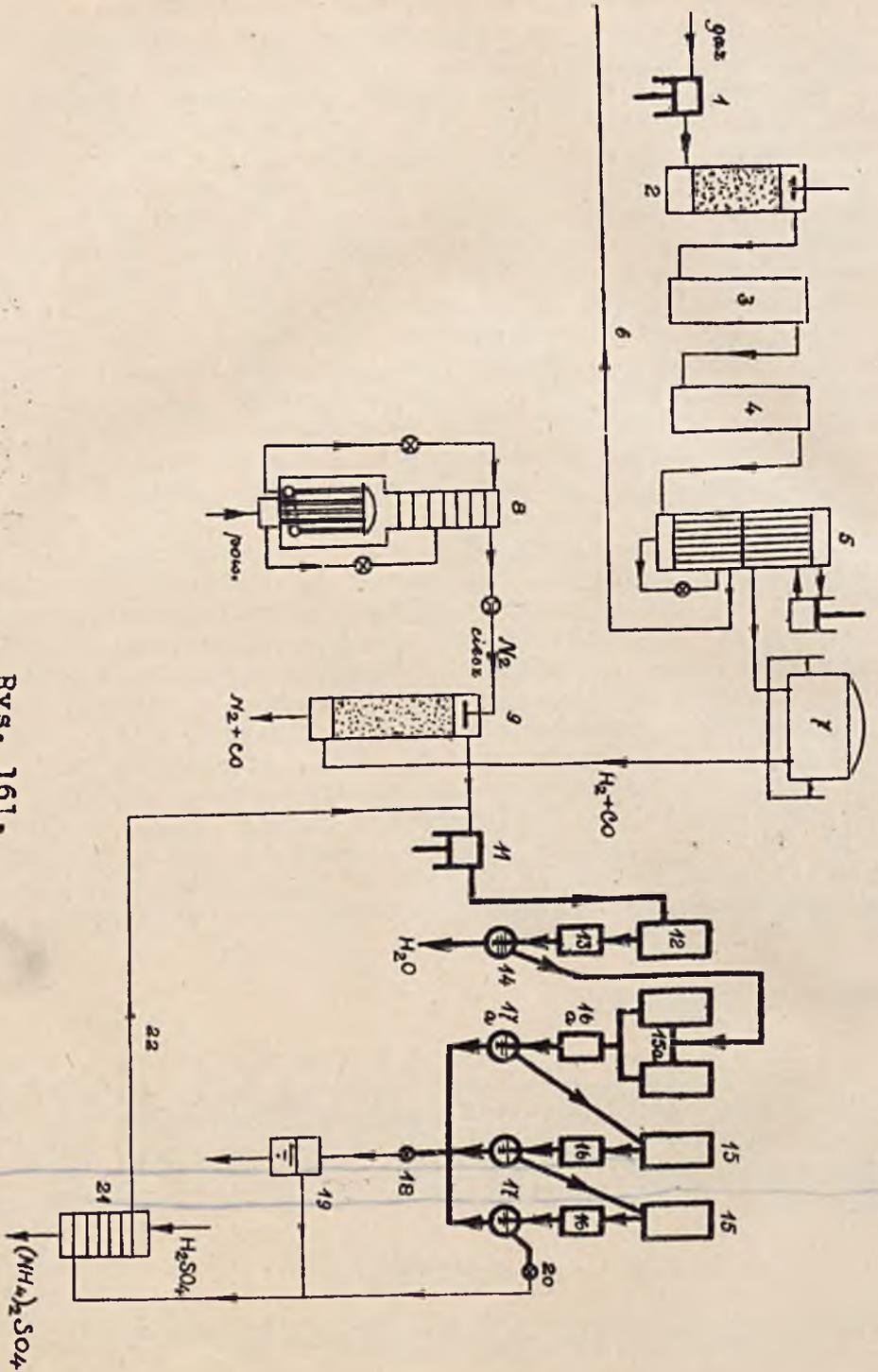
W następnej wieży /3/ uwalnia się od  $\text{CO}_2$ , po czym suszy w /4/. Osuszony gaz rektyfikuje się w aparacie Claude'a /5/, /opis na str. 283/, przy czym część bogata w  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}$  wraca do koksowni przez /6/. Część bogata w  $\text{H}_2$  zbiera się w zbiorniku /7/. Powietrze rektyfikuje się w aparacie Claude'a /8/ /opis wyżej/ i azot ciekły wymywa z wodoru  $\text{CO}$  w kolumnie /9/. Gazy mieszają się ze sobą /10/, zostają sprężone przez hyperkompresor /11/ do 1000 atmosfer, po czym przechodzą dalej do aparatu kontaktowego do prekatalizy  $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$  /12/ i przez chłodnik /13/ oraz oddzielnik wody /14/ do systemu aparatów kontaktowych. Pierwszy system składa się z 2 równoległe połączonych aparatów kontaktowych /15a/, wykraplacza  $\text{NH}_3$  /16a/ i oddzielnika cieczy od gazu /17a/. Stąd gaz przechodzi do 3 szeregowo połączonych systemów, z których każdy składa się z aparatu kontaktowego /15/, wykraplacza /16/ i oddzielnika /17/. Aparat kontaktowy Claude'a /15/ jest bardzo prosty i nieduży. Wymiana ciepła /Rys.162/ odbywa się przez warstwę izolacji grubszą u dołu niż u góry. Chłodzenie jest intensywniejsze u góry, tam gdzie reakcja wydziela najwięcej ciepła; w ten sposób przeciwdziała się przegrzewaniu kontaktu i spadkowi jego aktywności. Reakcja zapoczątkowuje się przy pomocy ogrzewacza elektrycznego, po czym przebiega samorzutnie. Skondensowany  $\text{NH}_3$  uchodzi przez wentyl redukcyjny /18/ do zbiornika /19/, pozostałe gazy nasyczone parą  $\text{NH}_3$  uchodzą przez wentyl /20/, pozbywają się  $\text{NH}_3$  w płuczce z rozcieńczonym  $\text{H}_2\text{SO}_4$  /21/ i poprzez przewód /22/ wracają do obiegu; dawniej wypuszczane były w powietrze. W metodzie Claude'a były duże kłopoty z przegrzewaniem się kontaktu wskutek zbyt szybkiej reakcji i za małego promieniowania.

### Metoda Casale'a.

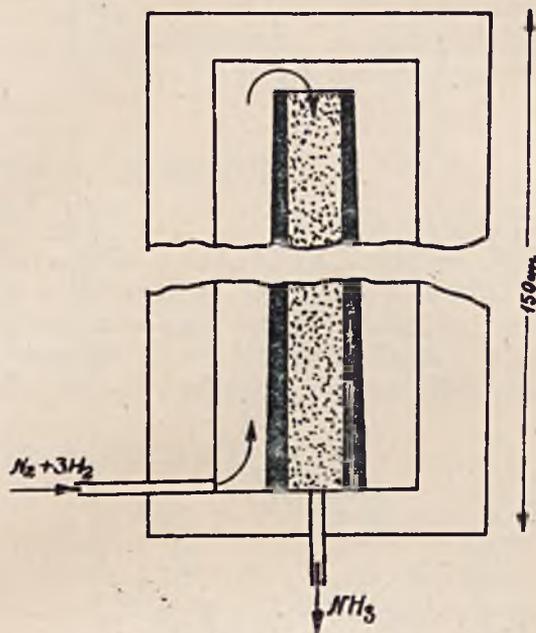
C e c h y c h a r a k t e r y s t y c z n e:  
1/ wodór elektrolityczny, azot ze spalania wodoru w powietrzu, 2/ ciśnienie wysokie: 700 atm.,  $\text{NH}_3$  w gazach około 25%, 3/ pozostawienie w obiegu stale około 3%  $\text{NH}_3$ , co hamuje reakcję i utrudnia przegrzewanie. 4/ wykraplanie  $\text{NH}_3$ .

S c h e m a t /Rys.163/.

Woda dopływa przez /1/ do elektrolizerów /2/, przez /3/



Rys. 161.



Rys. 162.

uchodzi tlen. Wodór zbiera się w zbiorniku /4/, skąd część jego dąży przez /5/ do syntezy, zaś druga część przez /6/ do otrzymywania azotu. To się odbywa w palniku /7/, do którego doprowadza się powietrze przez /8/. Woda kondensuje się w chłodniku /9/, zaś azot zbiera w zbiorniku /10/. Gazy mieszają się przy /11/ i przez kompresor /12/ zostają sprężone do 700 atm., po czym przechodzą do oczyszczania od tlenu zawarte-

go w  $H_2$  elektrolitycznym i w  $N_2$  /13/, wreszcie do aparatu kontaktowego /14/. Jest to cylinder ze stali szlachetnej zakończony dwoma pokrywami. Zawiera wewnątrz kilka cylindrów koncentrycznych, między którymi cyrkuluje gaz. Gaz wchodzi przez /a/ i dostaje się nad blachę falistą /b/ po której drugiej stronie płyną gazy poreakcyjne. Jest to wymiennik ciepła; potem gazy dążą rurą wewnętrzną /c/, w której znajduje się ogrzewacz elektryczny, potrzebny tylko przy uruchomianiu, wreszcie dostają się do właściwej przestrzeni kontaktowej /d/, gdzie następuje reakcja i wracają do wylotu pod blachą falistą /e/, uchodząc kanałem w pokrywie /f/. Aparat posiada doprowadzenie prądu /g/, oraz kanaliki do umieszczania pyrometrów w pokrywach. Z aparatu kontaktowego gazy przechodzą do chłodnika /15/, gdzie  $NH_3$  skrapla się, potem do oddzielnika cieczy /16/ i z powrotem do obiegu przez pompę cyrkulacyjną /17/. Stale zostaje około 3%  $NH_3$  w gazach, nie wymywa się bowiem resztek  $NH_3$ ; zapobiega to



przegrzewaniu kontaktu. Ciekły  $\text{NH}_3$  rozpręża się w wencielu /18/, skąd przechodzi do zbiornika /19/. Pary i gazy rozpuszczone, a wydzielone przy rozprężaniu  $\text{N}_2$  i  $\text{H}_2$  /zawraca się do obiegu przez płuczkę amoniakalną /21/.

### Metoda Norsk-Hydro.

Cechy charakterystyczne:  
1/ azot z powietrza, wodór elektrolityczny. Ponieważ oba zawierają resztki tlenu, usuwa się je starannie, bowiem na kontakcie mógłby powstać wybuch; stosuje się automaty alarmujące. Usuwa się tlen w  $300^\circ$  przy pomocy  $\text{NiO}$ , 2/ ciśnienie około 300 atm.,  $\text{NH}_3$  do 20%.

### Metoda Fauser'a.

Cechy charakterystyczne:  
1/ wodór elektrolityczny, azot ze spalania wodoru w gazie pozostającym po utlenieniu amoniaku na  $\text{NO}$ , 2/ odparowanie  $\text{NH}_3$  kosztem ciepła jego własnych par.

### Schemat /Rys.165/:

Do elektrolizerów /1/ dopływa woda. Wodór zbiera się w zbiorniku /2/. Część jego idzie do syntezy /3/, część do spalania resztek tlenu w gazie po utlenieniu amoniaku /4/. Odbywa się to w palniku /5/, z którego gaz dąży do chłodnicy /6/, gdzie oddziela się woda, po czym miesza się z wodorem i przechowuje w zbiorniku /7/. Dalej idzie przez kompresor /8/ do aparatu kontaktowego /9/. U dołu znajduje się wymiennik ciepła, u góry właściwy aparat kontaktowy, otoczony wymiennikiem ciepła i zaopatrzony w grzejkę elektryczną dla zapoczątkowania reakcji. Gazy wracają przez wymienniki ciepła w dół, chłodzą się w chłodnicy wodnej /10/, ogrzewają gazy wracające do obiegu w wymienniku ciepła /11/ i kondensują się ostatecznie w chłodniku amoniakalnym /12/ oziębianym parami rozprężonego w wencielu redukcyjnym /13/ amoniaku ciekłego. Ten amoniak odebrawszy ciepło od amoniaku dążącego z syntezy paruje i jako gaz idzie do utleniania: miesza się z powietrzem w komorze /14/, utlenia w aparacie Franka-Caro /15/, po czym  $\text{NO}$  absorbuje się w wieżach /16/. Pozostały azot z resztą tlenu zużywa się do syntezy  $\text{NH}_3$ . Gazy z wymiennika ciepła /11/,



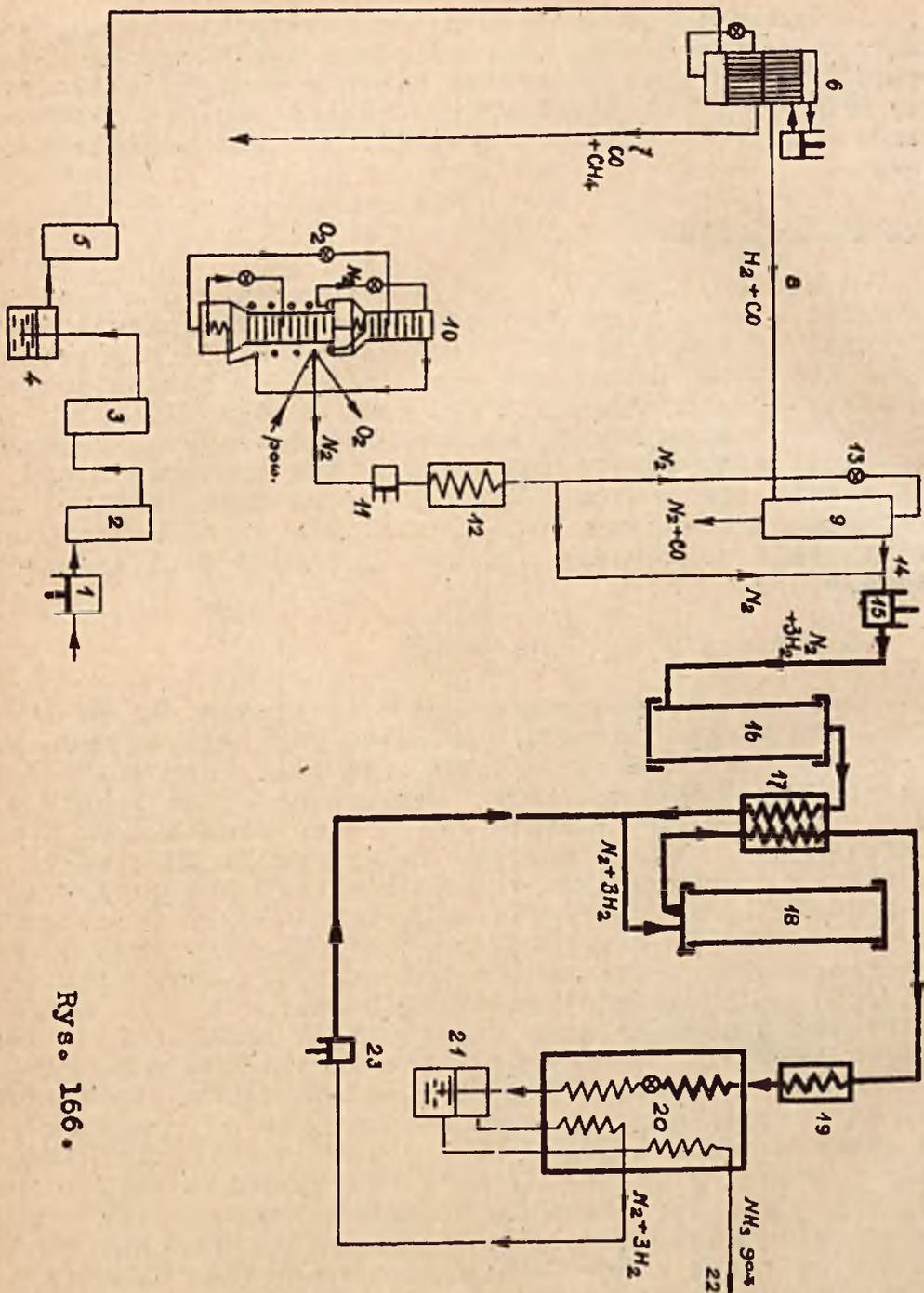
tj. nieprzereagowany  $N_2$  i  $H_2$  ogrzewają się od nadchodzącego z syntezy  $NH_3$  i przez pompę cyrkulacyjną /17/ wracają do obiegu. Całkowite zużycie energii elektrycznej wynosi ok. 17 KWG/1 kg.  $N_2$ . Można też nie prowadzić gazów do utleniania i otrzymywać  $NH_3$  jako produkt końcowy.

### Metoda Mont-Cenis.

C e c h y c h a r a k t e r y s t y c z n e:  
1/ wodór z gazu koksowniczego, azot ze skroplenia powietrza, 2/ wymywanie CO ciekłym azotem, 3/ ciśnienie niżej 100 atm., temperatura ok. 400°, 4/ bardzo dobre kontakty z żelazocjanku glinu rozłożonego. Tlenek glinu jest tu aktywatorem, żelazo częścią czynną. Kontakt ten umożliwia pracę w tak niskiej temperaturze i pod tak niskim ciśnieniem z wydajnościami dostatecznymi do wykraplania amoniaku. Dzięki niskiemu ciśnieniu zbyteczne są stale szlachetne i koszt aparatury jest znacznie zmniejszony.

### S c h e m a t /Rys. 166/:

Gas z koksowni spręża się w sprężarce /1/ do 12 atm., uwalnia od benzolu w płucze /2/, wymywa wodą  $CO_2$  w /3/ i płucze w NaOH /4/, po czym suszy się w /5/ i rektyfikuje się w aparacie Claude'a /6/. Gaz bogaty w  $CH_4$  i CO wraca do koksowni /7/, część bogata w  $H_2$  / z domieszką CO/ dąży przez /8/ do wymywania CO ciekłym azotem /9/. Azot otrzymuje się ze skroplenia powietrza w aparacie Linde'go /10/, po sprężeniu /11/ i ochłodzeniu /12/ skrapla się go przez rozprężenie w wentylu redukcyjnym /13/ i zrasza nim kolumnę /9/, wymywając z gazu CO; jednocześnie gaz wzbogaca się w  $N_2$ . Po zanalizowaniu i uzupełnieniu mieszanki do składu:  $N_2 : 3H_2$  /14/ spręża się ją w kompresorze do ok. 100 atm. /15/ i prowadzi do prekatalizy /16/, gdzie usuwa się resztki CO. Po przejściu przez wymiennik ciepła /17/ gaz dąży do aparatu kontaktowego /18/, potem do chłodnicy wodnej /19/ i przeciwprądowej /20/, w której jak w met. Faussera,  $NH_3$  odparowuje kosztem własnego ciepła. Ciekły  $NH_3$  zbiera się w zbiorniku /21/, skąd po odparowaniu odbiera się go przez /22/. Gazy nieprzereagowane wracają do obiegu przez pompę cyrkulacyjną /23/.



Rys. 166.

## Instalacja fabryki w Mcścicach.

Cechy charakterystyczne:  
1/wodór z gazu wodnego, azot ze skroplenia powietrza met. Linde go, 2/ oczyszczanie gazu w skruberach i skrzynkach z  $Fe_2O_3$ , 3/ konwersja, 4/ usuwanie  $CO_2$  wodą i ługiem, 5/ usuwanie CO ciekłym azotem, 6/ prekataliza /250 atmosfer/, 7/ osuszenie, 8/ reakcja kontaktowa w aparacie Fausera, 9/ skroplenie  $NH_3$ , jak u Fausera.

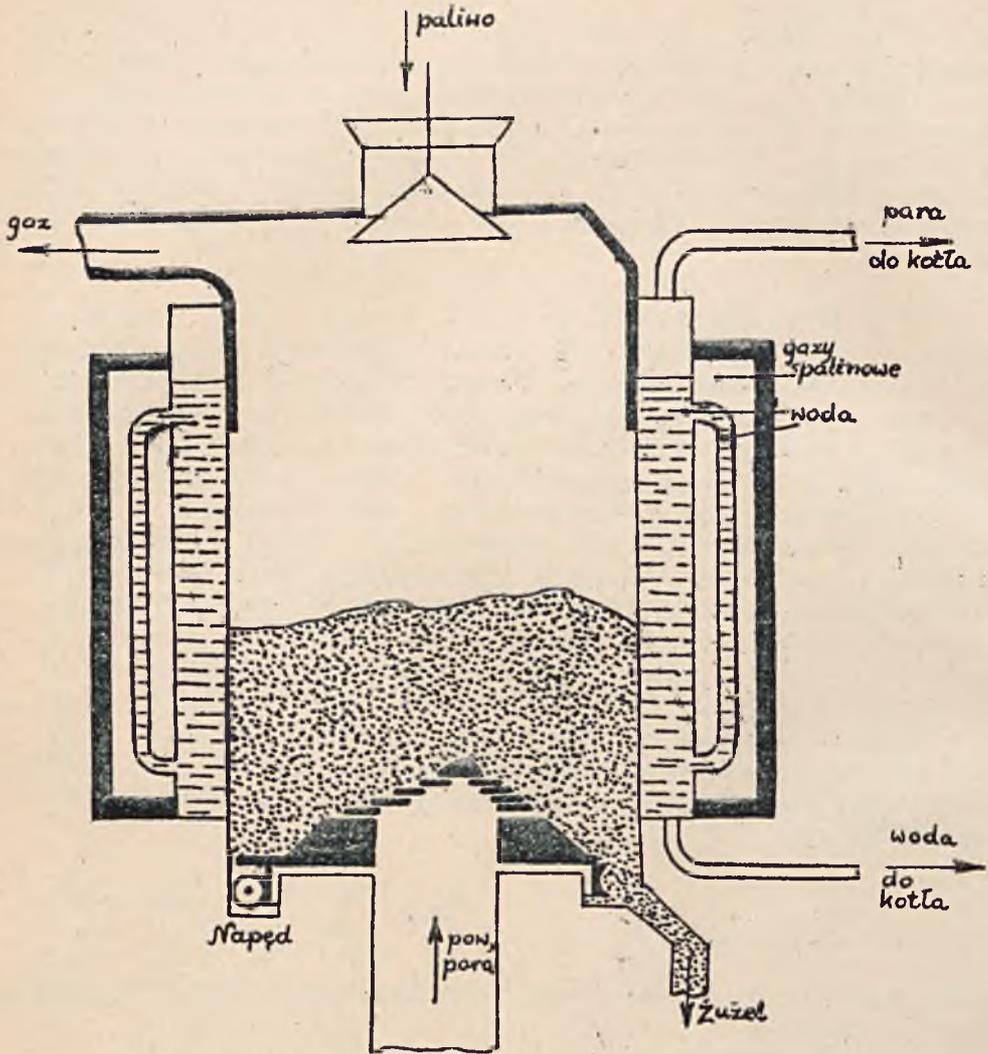
Wytwarzanie gazu wodnego, odbywa się w generatorze zmodyfikowanym typu Kerpely'ego /generator Marischki/ zaopatrzonym w urządzenia alarmowe przeciw wybuchowi /Rys.167/. System posiada 6 generatorów, normalnie 4 działają. Generator jest połączony z kotłem parowym na 7 atm. i wyzyskuje ciepło spalania gazu powietrznego. Parę używa się do zasilania generatora i do konwersji. Ruszt jest ekscentryczny, obrotowy /1 obr. /4 godz./, woda podgrzewa się ciepłem gazu wodnego. Działanie generatora ma 2 fazy: 1/ rozżarzanie koksu /"dmuchanie"/, powstaje gaz powietrzny /1,5 min./, który się spala w komorze i dostarcza ciepła do przegrzewania pary, 2/ wytwarzanie gazu wodnego, okres "zimny", trwający 3,5 min. Gaz wodny podgrzewa wodę zasilającą kocioł do  $120^{\circ}$  i przy tym się studzi. Skład gazu wodnego przedstawia tablica:

	$H_2$	CO	$CO_2$	$N_2$	$CH_4$
%	48	40	6	5,5	0,5

Gazu powietrznego nie wykorzystuje się, azot wypuszcza się do komina.

Oczyszczanie gazu wodnego. Do uwolnienia od popiołu i smoły służy skruber, potem skrzynki z rudą żakową dla uwolnienia od  $H_2S$ . Masę regeneruje się przez działanie tlenu z aparatu Linde go i pary wodnej.

Konwersja:  $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 + 10,6$   
Kcal. Reakcję prowadzi się kosztem własnego ciepła, do czego służy wymiennik ciepła. Reakcja nie przebiega do końca: im niższa jest temperatura i większy nad-



Rys. 167.

miar  $H_2O$ , tym dokładniej usunie się  $CO$ . Stosuje się temperaturę ok.  $500^{\circ}$ . Reakcja przebiega na kontakcie z  $Fe_2O_3$  z dodatkami aktywatorów /Rys.168/. Gazy nawilża się w skruberze i przez dyszę z parą zostają wessane do aparatu kontaktowego, który zawiera półki

sitowe z kontaktem. Aparat posiada rurkowy wymiennik ciepła. Po reakcji gazy dążą do drugiego, górnego skrubera, gdzie podgrzewają wodę. Skład gazu po konwersji przedstawia tablica:

H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
% 60,5	29,5	30	5,9	0,3

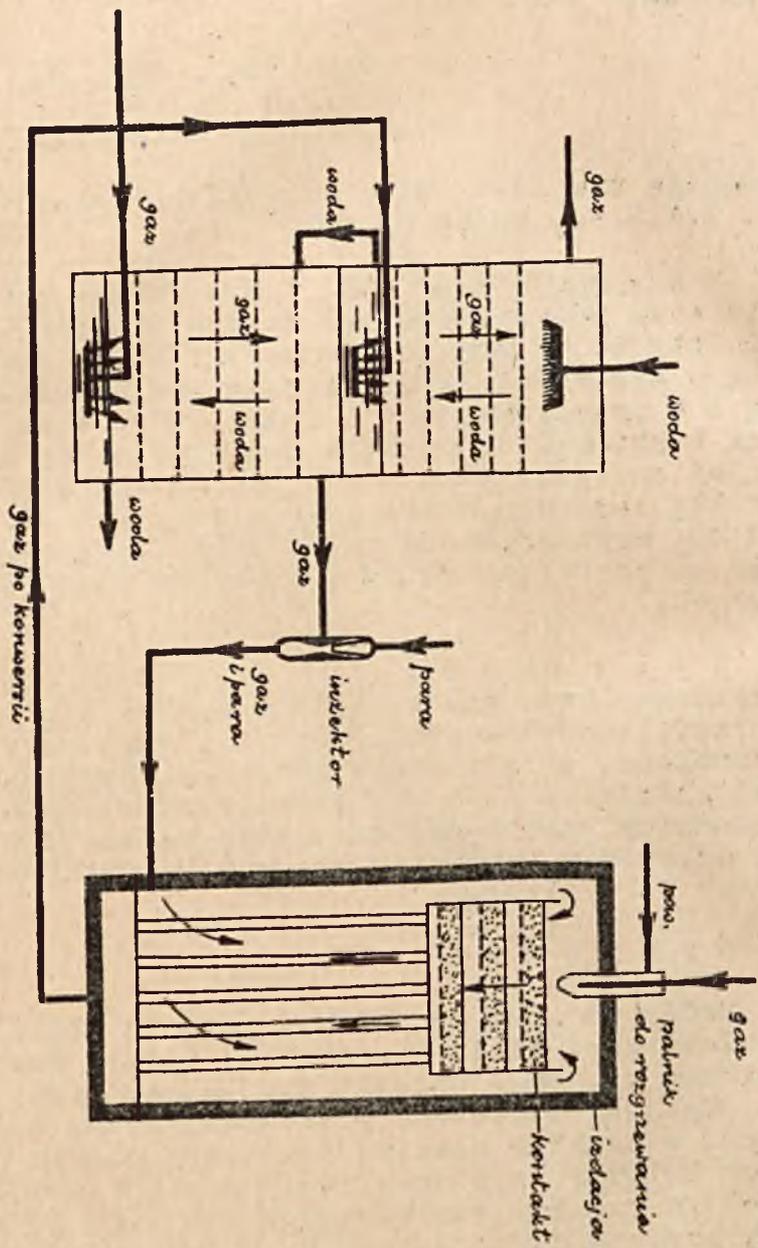
Konwersja nie jest tutaj tak daleko posunięta, jak w met. B.A.S.F., bo do 3% CO.

U s u w a n i e CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S odbywa się przez wymywanie wodą pod ciśnieniem. Zużywa się 150 litrów wody na 1 litr CO<sub>2</sub> w 20°. Gaz sprężony idzie do góry przez wieżę o wysokości 22 m., wypełnioną pierścieniami Raschig a w przeciwnym kierunku z zimną wodą. Woda spływająca pędzi turbinę, co pozwala odzyskać w ten sposób ok. 45% jej energii. Resztę CO<sub>2</sub> wymywa się NaOH pod ciśnieniem żug regeneruje się przy pomocy CaO. Wydzielony z wody CO<sub>2</sub> wypuszcza się w powietrze. W innych fabrykach służy on często do celów fabrykacji sody Solvay a lub /NH<sub>4</sub>/<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

W y t w a r z a n i e a z o t u odbywa się w aparaturze Linde go. Powietrze zasysa się dmuchawą i po przefiltrowaniu przez wołok i usunięciu CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O w płuczkach, spręża się w trójstopniowej sprężarce. Dalej chłodzi się je w chłodnicy amoniakalnej a potem w chłodnicy oziębianej odlotowym azotem i tlenem, po czym oziębia w węzownicy aparatu rektyfikacyjnego i poddaje rektyfikacji.

#### W y m y w a n i e CO.

Wodór po konwersji i oddzieleniu CO<sub>2</sub> przechodzi do chłodników, gdzie wymraża się woda i resztki zanieczyszczeń np. CO<sub>2</sub>. Chłodzi się gotową mieszankę N<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>. Gaz oziębiony przechodzi przez węzownicę zanurzoną w ciekłym azocie, zanieczyszczonym CO i wchodzi do kolumny, w której spotyka się w przeciwnym kierunku z ciekłym azotem. Gaz wzbogaca się w N<sub>2</sub> i traci CO, który przechodzi do azotu. N<sub>2</sub> odparowuje wraz z CO w odparowaczu i chłodzi gaz nadpływający. Z kolumny uchodzi mieszanka N<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>. Analizuje się ją i w miarę po-



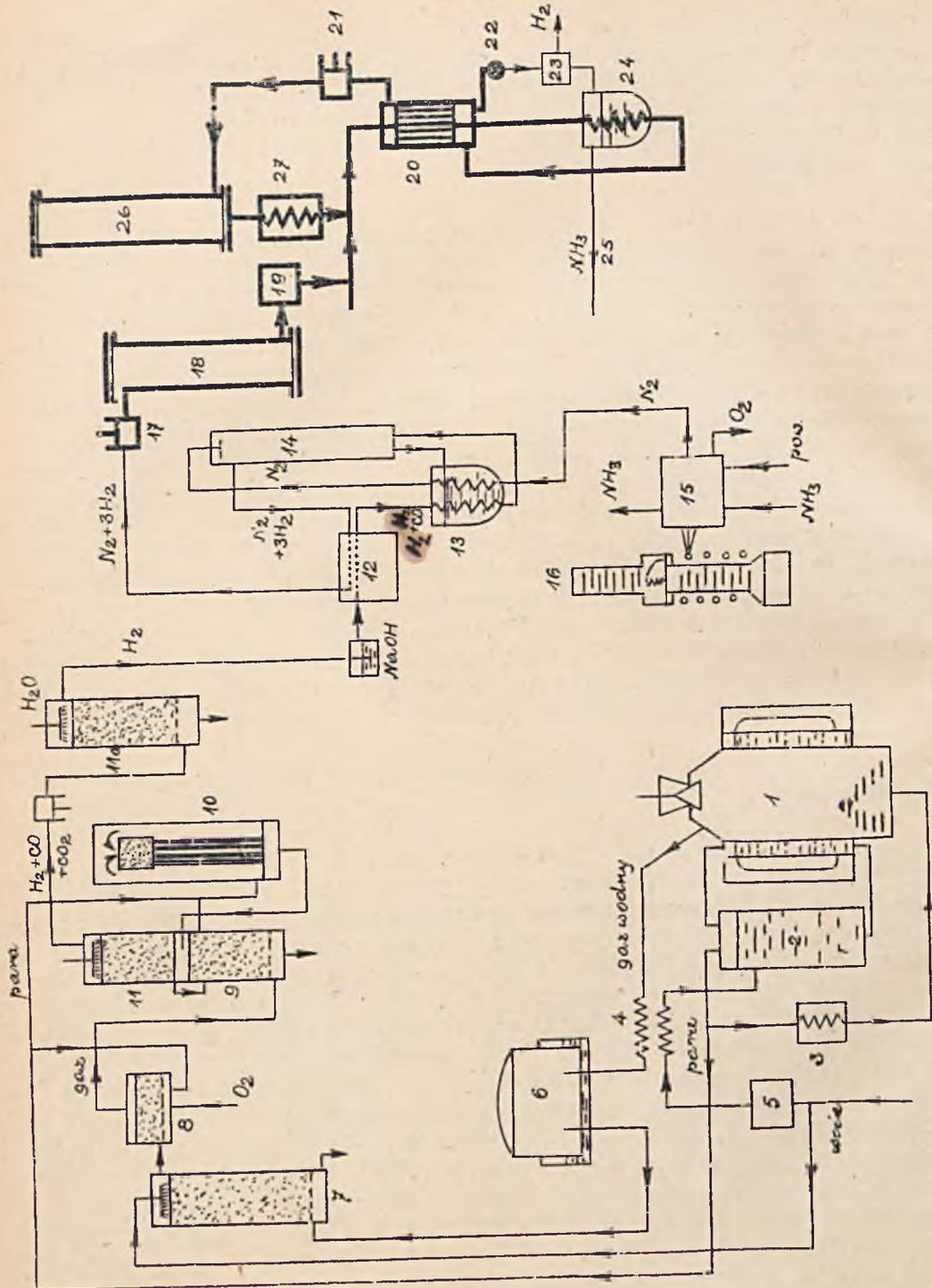
Rys. 168.

trzeby uzupełnia azotem do stosunku  $1N_2 : 3H_2$ . Mieszanka taka zawiera już tylko ok. 0,04% CO. Gaz końcowy bada się na obecność CO metodą fizjologiczną /z hemoglobina/, lub przy pomocy reakcji kontaktowej:  
 $CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$ , w której znacznie zmniejsza się objętość.

**P r e k a t a l i z a**, tj. usuwanie resztek CO przez  $H_2$  na kontakcie żelaznym odbywa się po sprężeniu do 200 atm. w kompresorze cztero-stopniowym, powstaje jednocześnie ok. 1%  $NH_3$ . Jest to celowe, podobnie jak w met. Casule a, gdyż przeciwdziała zbyt szybkiej syntezie i chroni główny kontakt od przegrzania. Poza tym powstawanie  $NH_3$  umożliwia przebieg reakcji prekatalizy bez dodatkowego ogrzewania. Ilość usuwanego CO jest tak mała /ok. 0,04%/, że ciepło reakcji nie wystarczyło by do utrzymania potrzebnej temperatury. Reakcję zapoczątkowuje się przez ogrzewacz elektryczny. Po reakcji gazy nie zawierają CO. Wymraża się z nich wodę i prowadzi do syntezy. Kolumna do prekatalizy zbudowana jest ze stali szlachetnej /chromowej/, grubość ścian wynosi 12 cm., średnica wewn. 107 cm., wysokość 6 metrów; zawiera wymiennik ciepła, podobnie, jak kolumna do syntezy. Obecnie instalacja prekatalizy nie pracuje, a rolę jej spełnia jednostka Fauser a.

**S y n t e z a**  $NH_3$  odbywa się w kilku jednostkach Fauser a.

**S c h e m a t** f a b r y k a c j i /Rys.169/.  
/1/ Generator Marischki, /2/ połączony z nim kocioł parowy i /3/ przegrzewacz pary. Para przegrzana podczas biegu "zimnego" wchodzi u dołu pod ruszt. Gaz wodny podgrzewa wodę, idącą do kotła w ekonomizerze /4/, woda przed tym ulega zmiękczeniu /5/. Gaz wodny zbiera się w zbiorniku /6/, płucze w skruberze /7/ wodą i uwalnia od  $H_2S$  w skrzynkach z  $Fe(OH)_3$  /8/. Dopuszcza się stale tlen z aparatu Linde'go dla regeneracji masy i parę wodną dla chłodzenia /reakcja utleniania się na siarkę jest silnie egzotermiczna/. Oczyszczony od  $H_2S$  gaz idzie do konwersji : przechodzi przez dół skrubera podwójnego /9/, nawilża się i po zmieszaniu z parą zassany jest do wieży konwersyjnej /10/. Skonwertowany chłodzi się w górnej części skrubera /11/, pozabawia  $CO_2$  w wieży zraszanej wodą /11a/, po czym chłodzi



Rys. 169.

amoniakiem i gazami odlotowymi w chłodnicy przed wymywaniem CO /12/. Ostatecznie oziębiony w ciekłej mieszaninie N<sub>2</sub> + CO spływającej z kolumny /13/, wchodzi u dołu do kolumny /14/, gdzie ciekły azot wymywa zeń CO. Ciecz ta spływa do odparowacza i paruje kosztem ciepła mieszaniny N<sub>2</sub> + CO /13/. Azot wytwarza się z powietrza, które chłodzi się w podwójnej chłodnicy /15/ gazami odlotowymi z aparatu Linde go i amoniakiem, po czym skrapla się i rektyfikuje w kolumnie Linde go /16/. Z kolumny /14/ uchodzi mieszanina stechiometryczna N<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub> ze śladami CO, studzi nadchodzący H<sub>2</sub> + CO /12/, po czym spręża się do 250 atm. w kompresorze /17/ i ulega prekatalizie w kolumnie /18/. Utworzoną wodę wymraża się /19/, po czym mieszanina miesza się z 8% NH<sub>3</sub> i resztą H<sub>2</sub> oraz N<sub>2</sub> z syntezy, po czym wykrapla się z niej NH<sub>3</sub> w kondensatorze /20/ i w rurkach odparowacza /24/. Mieszanina idzie pomiędzy rurkami w kondensatorze /20/. Ciekły NH<sub>3</sub> z dołu kondensatora rozpręża się /22/, traci rozpuszczony H<sub>2</sub> w ekspanderze /23/ i chłodzi nadchodzący NH<sub>3</sub>, parując kosztem jego ciepła w odparowaczu /24/. Odparowany NH<sub>3</sub> uchodzi jako gaz /25/. Oddzielony w kondensatorze N<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub> + 1% NH<sub>3</sub> wraca przez pompę cyrkulacyjną /21/ do kolumny Fauser'a /26/ a stąd po reakcji z powrotem do obiegu, poprzez chłodnicę wodną /27/.

Synteza NH<sub>3</sub> poprzez cjanamid wapnia będzie opisana tyl-

ko pobieżnie, gdyż ma znaczenie wyłącznie historyczne. Kalkulacja jej oparta jest na koszcie energii: zużywa się około 12 KWG na 1 kg. N<sub>2</sub>, oraz surowce: wapno, koks i elektrody. Dochodzi do tego koszt rozkładu cjanamidu, przy czym zachodzi dużo strat azotu na polimeryzację cjanamidu i inne uboczne reakcje /2 - 5%/. Otrzymany amoniak jest silnie zanieczyszczony i wymaga kosztownego oczyszczania. Te koszty i niedogodności sprawiły, że metoda cjanamidowa została zupełnie wyparta przez syntezę bezpośrednią. U nas istniała wielka instalacja w Chorzowie, obecnie nieczynna. Synteza z pierwiastków zużywająca poniżej 17 KWG/1 kg. H<sub>2</sub>/wodór elektrolityczny/ okazała się rentowniejsza.

P r z e b i e g r e a k c j i odbywa się wedle wzoru:  $\text{Ca CN}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Ca CO}_3 + 2 \text{NH}_3$ . Reakcja nie jest ilościowa i przebiega w kilku fazach. Produkty po-

średnie, np. cjanamina:  $CN NH_2$  polimeryzują; odczyn alkaliczny przeciwdziała temu, dodaje się więc  $Na_2CO_3$ . Cjanamid wrzuca się do autoklawów z mieszadłami, w których znajduje się woda i dodaje  $Na_2CO_3$ . Gazy wypuszcza się z początku  $/C_2H_2/$ , gdy zacznie iść  $NH_3$  zamyka się autoklawy i wpuszcza parę do ciśnienia 3 atm. Reakcja przebiega szybko, ciśnienie wzrasta do 11 atm. ; wypuszcza się wtedy  $NH_3$  i znów wprowadza parę. Ług sączy się na filtrach obrotowych i przesącz z sodą zawraca z powrotem. Co pewien czas należy go wyrzucić z powodu nagromadzenia się produktów ubocznych.

Synteza  $NH_3$  poprzez azotek glinu /met. Serpek'a/ omówiona wyżej, nie nadaje się do celów technicznych.

Synteza  $NH_3$  poprzez cjaniki /patrz wyżej/, również nie kalkuluje się: cjaniki są droższe niż  $NH_3$ , który by można było z nich otrzymać.

### PRZEMYSŁ $NH_3$ Z PALIWA.

#### Literatura:

- F.Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, 1930; 1, 349.  
Ost-Rassow: Lehrbuch der chemischen Technologie, 1932; 262.

**S u r o w c e:** Węgiel kamienny, brunatny i torf. Zawartość azotu w tych materiałach waha się w szerokich granicach. Przy spalaniu uwalnia się on jako  $N_2$ , przy gazowaniu i suchej destylacji otrzymujemy część jako  $N_2$ , część jako  $NH_3$  i resztę jako HCN.

W y d a j n o ś ć  $NH_3$  zależy w dużym stopniu od warunków gazowania. Niemal wszystkie związki azotu za-

warte w węglu przechodzą w  $\text{NH}_3$ , jednak ten ostatni rozpada się w wysokiej temperaturze na  $\text{H}_2$  i  $\text{N}_2$ , a wobec węgla daje HCN. Reakcja rozpadu  $\text{NH}_3$  jest dość powolna, więc im krócej gaz styka się z rozżarzonymi ciałami stałymi, działającymi jako kontakty przyspieszające rozkład, tym więcej  $\text{NH}_3$  udaje się uratować. Para wodna zatruwa te kontakty i dlatego w jej obecności %  $\text{NH}_3$  jest o wiele większy. W generatorach Mond'a zgazowuje się wobec pary wodnej i wydajność  $\text{NH}_3$  jest duża /do 75% całego azotu/, tak samo w koksowniach jest większa, niż w gazowniach, gdyż węgiel w koksowni gazuje się po zmoczeniu. Przy suchej destylacji w gazowni ok. 11% azotu przechodzi w  $\text{NH}_3$ . Procent HCN zwiększa się w miarę wzrastania czasu przebywania gazu w retortach, procent  $\text{NH}_3$  odwrotnie, maleje.

W o d a a m o n i a k a l n a. Gaz chłodzi się w chłodnikach, przy czym zbiera się smoła i woda pogazowa zawierająca około 2,7%  $\text{NH}_3$ . Resztę amoniaku wymywa się w skruberach z wodą.  $\text{NH}_3$  nie występuje tam jako amoniak wolny lub  $\text{NH}_4\text{OH}$ , lecz jako sole kwasów następujących:  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCN. Z tych soli jedne rozkładają się po ogrzaniu do  $60^\circ$ , a tym bardziej do wrzenia /sole  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , HCN/ i dlatego amoniak w ten sposób związany nazywa się "lotny"; inne nie rozkładają się /sole  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCNS, HCl,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ / i amoniak w nich związany, "nielotny", da się uwolnić tylko przez ogrzanie z wapnem. Woda amoniakalna przechowywana zmienia się: ilość soli "nielotnych" wzrasta kosztem ilości soli "lotnych". Przyczyną tego jest utlenianie się siarczku na tiosiarczan i przemiana cjanku w rodanek wobec siarki. Przerób staje się droższy, bowiem mniej  $\text{NH}_3$  można wypędzić przez samo ogrzanie i więcej trzeba zużyć wapna.

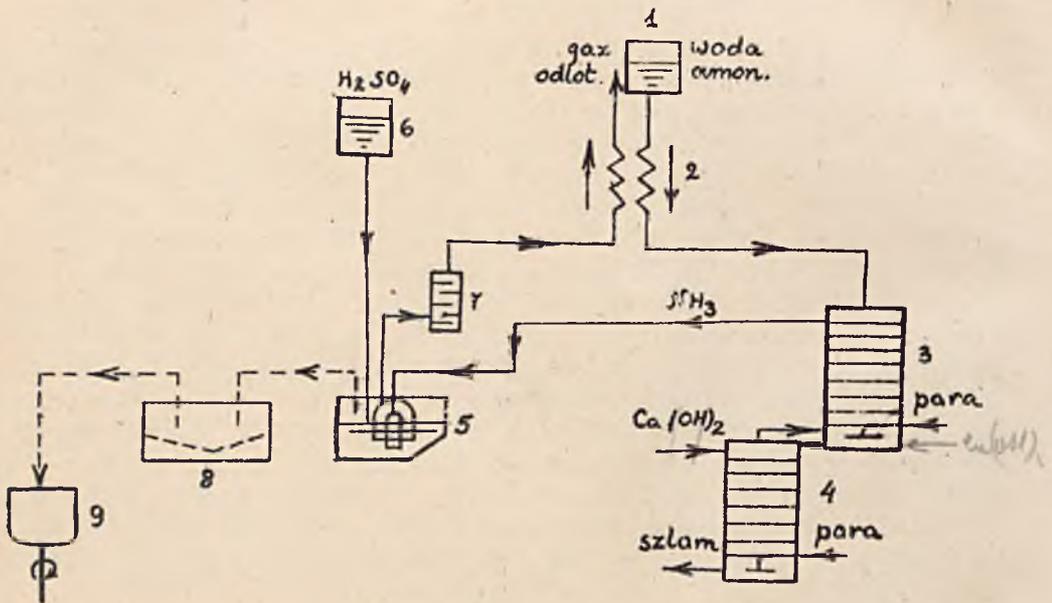
Przerób wody amoniakalnej. Nie opłaca się transporto-

wać jej z powodu dużego balastu wodnego, dlatego albo przerabia się na: 1/ siarczan amonu, 2/ stężoną wodę amoniakalną /18% albo 25%  $\text{NH}_3$ /. 3/ Czysty roztwór  $\text{NH}_3$  w wodzie / do 34%/. 4/ Amoniak skroplony.

Wszystkie te przeroby oparte są na ogrzewaniu wody w kolumnach podobnych do rektyfikacyjnych, zasilanych parą. Są one żelazne, gdyż  $\text{NH}_3$  atakuje miedź.

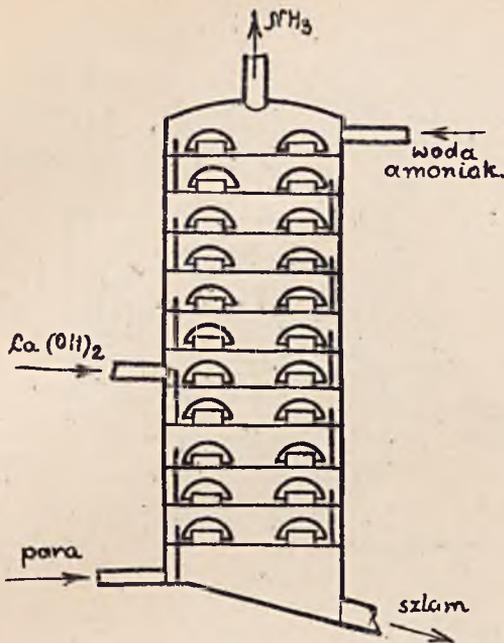
Zależnie od tego, czy  $\text{NH}_3$  ma być wolny od  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCN}$ , lub może być nimi zanieczyszczony, prowadzi się przedwstępne oddzielanie tych gazów i dodaje się mniej-  
szą, lub większą ilość wapna.

Przerób na  $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$ . Tutaj wystarcza otrzymywanie  $\text{NH}_3$  zanieczyszczonego. Dlatego stosuje się odpędzanie w 2-ch fazach: w pierwszej odpędza się na gorąco  $\text{NH}_3$  "lotny", w drugiej również na gorąco "nie-  
lotny", dodając wapna. Obecnie stosuje się wyłącznie aparatury ciągłe. W aparaturze Feldmann a /Rys.170/



Rys. 170.

mamy dwie kolumny z przelewami i dzwonami. W górnej odpędza się amoniak "lotny", w dolnej - "nie-  
lotny". Dolną trzeba często czyścić, bo się zatyka. Zamiast dwóch ko-  
lumn stosuje się czasem jedną, jak na rysunku 171 /syst.  
Pintsch a/.



Rys. 171.

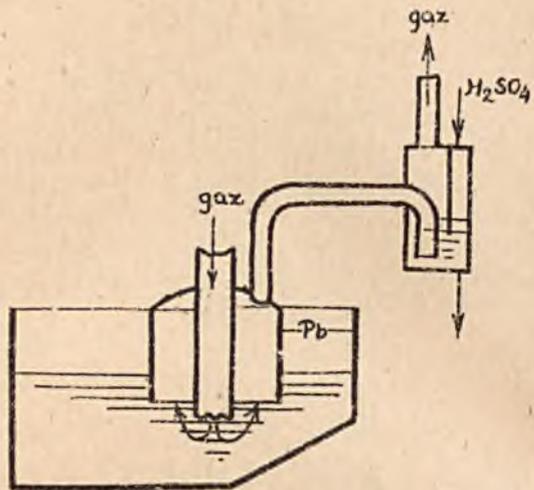
/7/, gdzie uwalniają się od mgły  $H_2SO_4$ , podgrzewają wodę świeżą w /2/ i idą do spalania, względnie do absorpcji w rudzie ławkowej. Wytrącony  $NH_4/2SO_4$  czerpie się łyżkami sitowymi na sito /8/. Odsączony żug wraca do absorbera, siarczan amonu odwirowuje się na wirówce /9/. Absorber /Rys.172/ ma dno częściowo ukośne dla osuwania się soli.  $NH_3$  wchodzi przez bełkotkę z ołowiu i pod dzwonem ołowianym zbierają się gazy niepochłonięte. Zawierają one  $NH_3$ , więc lepiej dawać jeszcze dodatkową bełkotkę z  $H_2SO_4$  świeżym, jak na rysunku 172. Nastęrczały się trudności z budową absorberów w dużej skali, gdyż skutkiem falowania cieczy tworzył się lokalnie odczyn alkaliczny, który szybko niszczył ołów.

Inne typy absorberów: Absorber Drehschmidt'a z sitem do brudnego kwasu /Rys.173/. Sól ze stożkowego dna wysysana jest przez pompę, w innych typach jest wylączana. W absorberze Fauser'a /Rys.174/ stosuje się odparowanie wody kosztem ciepła reakcji zobojętnie-

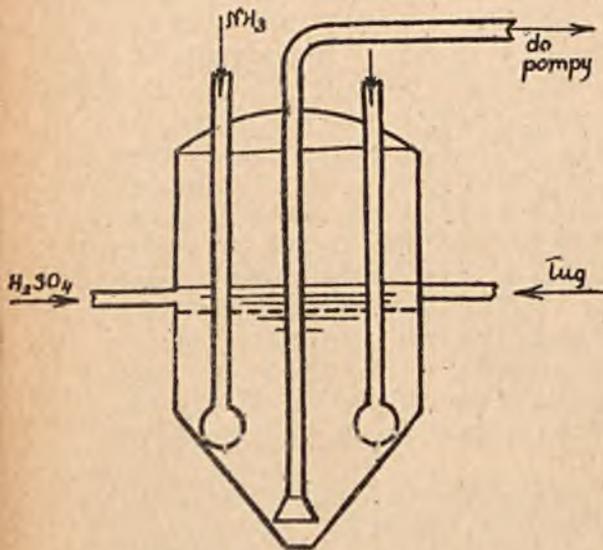
Działanie aparatury: woda amoniakalna ze zbiornika /1/ idzie do ogrzewacza /2/, gdzie ogrzewa się od gazów odlotowych, po czym na kolumnę górną /3/, gdzie traci  $NH_3$  "lotny", potem na dolną /4/, gdzie po zmieszaniu się z  $Ca(OH)_2$  traci  $NH_3$  nielotny i jako szlam idzie do osadników.  $NH_3$  z kolumny górnej dąży do absorbera /5/, do którego stale dopływa  $H_2SO_4$  ze zbiornika /6/ w miarę wytrącania się  $NH_4/2SO_4$ . Gazy odlotowe  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $HCN$  przechodzą przez łapacz

nia. Kwas 50°Bé rozpryskuje się w komorze, do której doprowadza się gaz amoniakalny: siarczan amonu opada na dno skąd go zbiera ślimak. Opary wracają do kolumny. Ten typ ostatni stosowany jest zwykle do otrzymywania  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  z amoniaku syntetycznego.

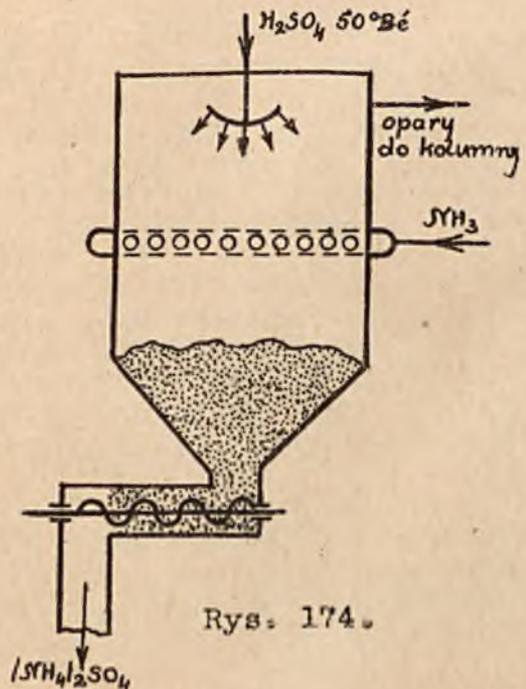
Prze-  
rób  $\text{NH}_3$  z  
koksowni  
/aparatura Koppers'a Rys.175/



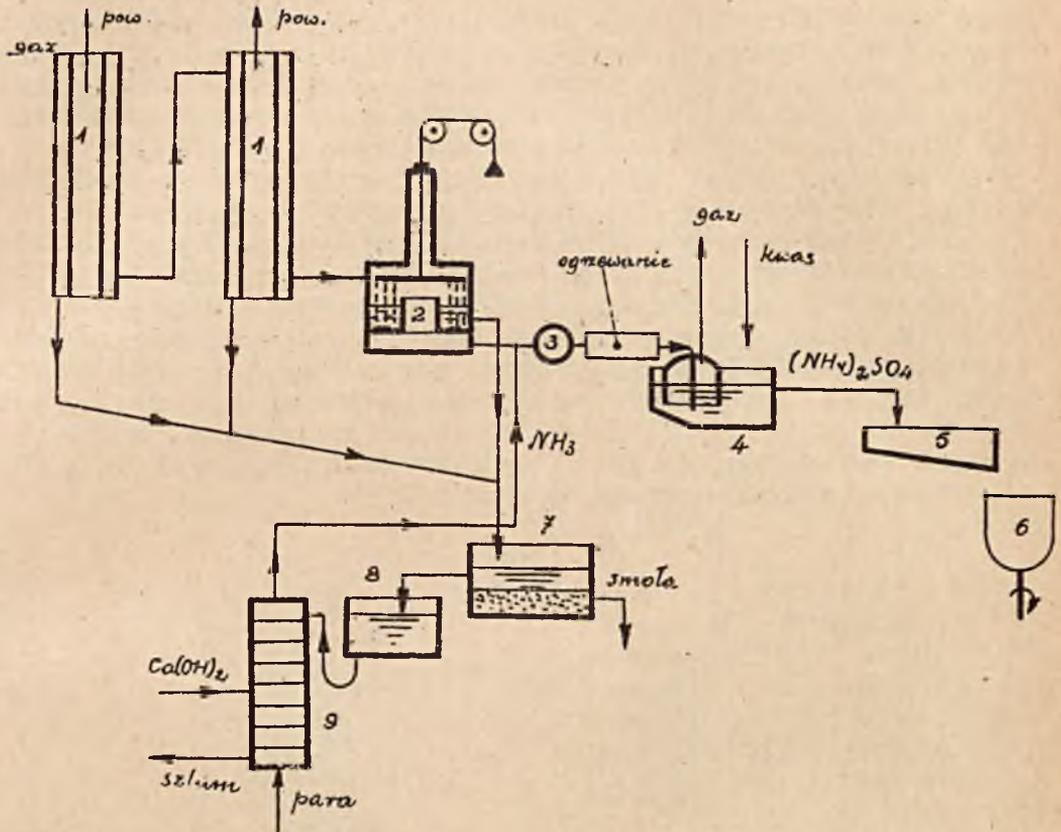
Rys. 172.



Rys. 173.



Rys. 174.



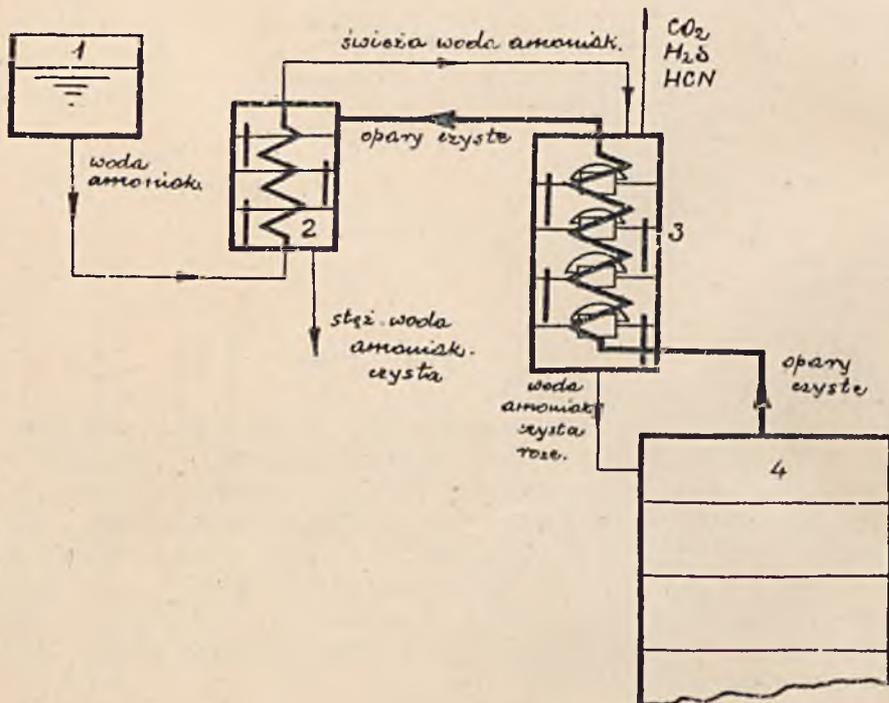
Rys. 175.

Nie stosuje się wmywania  $\text{NH}_3$  z gazu, a pochłania się go wprost w  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Gaz oddziela się od cieczy w chłodnikach /1/ i odsmalaczu /2/, po czym pompuje się go /3/ do absorbera /4/.  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  przez rynnę /5/ przechodzi na wirówkę /6/. Oddzielona ciecz rozdziela się w odstojniku /7/ na dwie warstwy. Smołę się odprowadza, a woda amoniakalna poprzez zbiornik /8/ dąży do kolumny destylacyjnej /9/, gdzie regeneruje się  $\text{NH}_3$  zwracany do gazu.

Inne metody otrzymywania  $\text{NH}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ : będą opisane niżej. Przerób na stężoną wodę amoniakalną odby-

wa się również przez destylację w kolumnie. Aby produkt mógł być bardzo stężony, należy opary chłodzić. Nie mogą one zawierać gazów kwaśnych / $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ /, gdyż niżej  $60^\circ$  utworzyłyby się sole  $\text{NH}_4$  i załkalyby przewody. Dlatego należy przed oziębieniem usunąć te gazy. Można tego dokonać przez zobojętnienie wapnem całkowitej ilości wszystkich kwasów: lotnych i nielotnych. Zwiększa to jednak koszty i komplikuje aparat destylacyjny, dlatego stosuje się tylko przy przerobieniu na czysty wodny roztwór  $\text{NH}_3$  i na amoniak skroplony /p.n./.

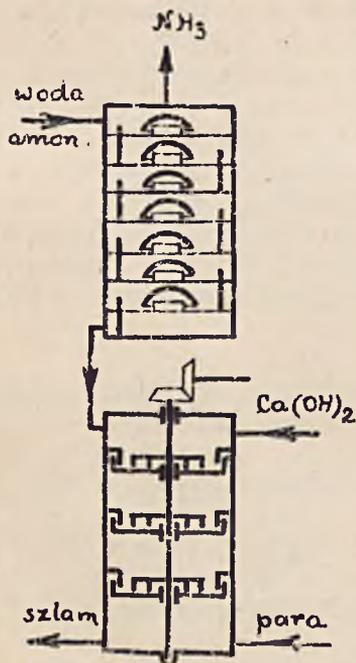
Zamiast zobojętniać lotne kwasy wapnem, można je oddzielić przez wymywanie przeciwną gorącą wodą /ponad  $60^\circ$ /, w której są o wiele gorzej rozpuszczalne, niż  $\text{NH}_3$ . Instalacja taka przedstawiona jest niżej /aparat Feidmanna; Rys. 176/: Woda amoniakalna rozcieńczona i zimna spływa ze zbiornika /1/ do wymiennika ciepła, gdzie ogrzewa się w węzownicy od oparów skraplających się /2/. Podgrzana przechodzi do kolumny



Rys. 176.

oczyszczającej /3/ gdzie spływa w dół przez przelewy, ogrzewa się od oparów idących wężownicą z głównej kolumny destylacyjnej /4/. Wydzielają się z niej gazy:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  i nieco  $\text{NH}_3$ , im niżej tym więcej, bo temperatura niżej jest wyższa.  $\text{NH}_3$  jest pochłaniany na górnych półkach przez napływającą wodę,  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{CO}_2$  prawie wcale i uchodzą górą kolumnienki do atmosfery. U dołu zbiera się woda amoniakalna rozcieńczona, ale niemal wolna od  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$  /0,3%  $\text{CO}_2$ , 1,9%  $\text{H}_2\text{S}$ /, po czym ścieka do dolnej kolumny, gdzie się stęży przez ogrzewanie. Stężone opary podgrzewają kolumnienkę /w wężownicy/, chłodzą się podgrzewając świeżą wodę amoniakalną w /2/, przy czym kondensują się. Ponieważ proces nie jest ilościowy, trzeba resztę  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{HCN}$  zubożyć w dolnej kolumnie wapnem wraz z kwasami nietłotnymi.

W ten sposób stężenie  $\text{NH}_3$  dochodzi do 25%.



Rys.177.

Przerób na wodny, czysty roztwór  $\text{NH}_3$  odbywa się przez destylację z taką ilością wapna, by związać wszystkie kwasy, lub sposobem podanym wyżej. Stosuje się kolumny Malet'a zaopatrzone w mieszadła na dolnych półkach /Rys.177/. Przeciwdziała to zatykaniu się aparatury osadem, którego jest w tym sposobie bardzo dużo. Gazy przemywa się w mleku wapiennym i żugu sodowym /pochłonięcie resztek  $\text{CO}_2$ ,

$\text{H}_2\text{S}$  i innych/, w oleju parafinowym /odmycie zw. organicznych/ i filtruje przez węgiel aktywowany, po czym wprowadza się do wody starannie chłodzonej. Stężenie

można doprowadzić do 34% /d = 0,882/.

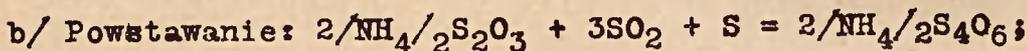
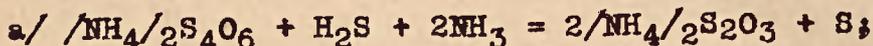
Przerób na amoniak ciekły odbywa się analogicznie, jak na amoniak wodny; przed skropleniem suszy się gaz przez CaO. Sprężony i oziębiony amoniak skrapla się i ładuje do bomb stalowych.

Przerób siarki i azotu węgla na /NH<sub>4</sub>/<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> /

jest zagadnieniem, nad którym pracuje się dawno. Węgiel zawiera S i N, chodzi o połączenie ich ze sobą. Przy odgazowaniu siarka wydziela się jako H<sub>2</sub>S; azot jako NH<sub>3</sub>, ale stosunek ich jest zmienny, a trzeba mieć 2NH<sub>3</sub> na 1H<sub>2</sub>S. Dążymy do otrzymywania /NH<sub>4</sub>/<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bez pośrednictwa H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oraz do zastąpienia skrzynek czyszczących przez aparaturę zajmującą mniej cennego w miastach miejsca.

Metoda Burgh'eisera stosuje inną regenerację, niż utlenianie Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> na Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a mianowicie działanie powietrzem w podwyższonej temperaturze na Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Powstaje SO<sub>2</sub>, którym wysyca się roztwór NH<sub>3</sub>. Wysycanie prowadzi się na przemian SO<sub>2</sub> i NH<sub>3</sub>. Przy działaniu SO<sub>2</sub> powstaje NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub>. Roztwór zawiera siarczyn kwaśny i obojętny. Przy stężeniu wytrąca się obojętny, trudniej rozpuszczalny od kwaśnego. Powstały siarczyn trzeba utlenić, co podnosi koszty. Metoda ta nie usuwa skrzynek czyszczących i ma znaczenie tylko doświadczalne.

Metoda Feld'a polega na kolejnym powstawaniu i rozpadzie czterotlionianu amonu:



w nieobecności S powstaje trójtionian: 2/NH<sub>4</sub>/<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>6</sub>;



Gazy /NH<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>S/ idą do wieży zraszanej czterotlionianem i absorbują się /reakcja a/. W drugiej wieży ciecz poddaje się działaniu SO<sub>2</sub> z pieca pirytowego i przebiega reakcja b. - Część czterotlionianu rozkłada się na ciepło /reakcja c/, odwirowuje się w roztworze siarkę

i krystalizuje  $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$ .

Obecnie metodę tę, która nastęrczała wiele trudności technicznych podjął Koppers.

M e t o d a T e r n ' a /która nie wyszła jednak z okresu prób/ polega na utlenianiu  $\text{SO}_2$  na  $\text{SO}_3$  w łuku elektrycznym i łączeniu go z  $\text{NH}_3$ .

### PRZEMYSŁ ZWIĄZKÓW CJANOWYCH.

#### Literatura:

F.Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, 1930;

Calciumcyanamid: 3,1; Cyanverbindungen:3,471;

Ost-Rassow: Lehrbuch der chemischen Technologie, 1932; 293.

Cjanamid wapnia /azotniak, wapno azotowe/  $\text{Ca}=\text{N}-\text{C}=\text{N}$

P o w s t a w a n i e: Węgliki metali ziem alkalicznych reagują w wysokich temperaturach z azotem, wiążąc go, węgiel baru daje cjanek baru:

$\text{BaC}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{Ba}/\text{CN}/_2$ , zaś węgiel wapnia daje cjanamid wapnia, zapewne z przejściem przez cjanek, przy czym wydziela się węgiel :

$\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}/\text{CN}/_2 \longrightarrow \text{CaCN}_2 + \text{C}$ . Produkt jest szary wskutek obecności węgla i ma tylko około 60%  $\text{CaCN}_2$ . Produkt czysty jest biały. Zawartość azotu w czystym  $\text{CaCN}_2$  wynosi 35%, w technicznym ok. 20%.

Z a s t o s o w a n i a: obecnie cjanamid stosuje

się wyłącznie jako nawóz azotowy, oraz do wyrobu nawozów mieszanych. Nawozy w ten sposób otrzymane są jednak droższe od nawozów z amoniaku syntetycznego. Również nie opłaca się przerób na amoniak, o czym była już wyżej mowa.

Działanie wody daje z początku cjanaminę:



rozpuszczalną w wodzie, która łatwo polimeryzuje się. Jest to szkodliwe dla własności nawozowych, bowiem azot ze związków spolimeryzowanych nie daje się wykorzystać przez rośliny. Woda gorąca pod ciśnieniem rozkłada cjanamid:



Działanie wody i  $\text{CO}_2$  daje cjanaminę i  $\text{CaCO}_3$ . Jest to podobne do reakcji z wodą.

Działanie rozcieńczonymi kwasami wobec  $\text{MnO}_2$  powoduje przemianę w mocznik:



Jeśli tą mieszaniną działać na fosforyt, powstaje nawóz mieszany, fosfazot /mieszanina superfosfatu z moczniakiem/.

Kwas azotowy działa podobnie nawet bez katalizatora. Jeśli tą mieszaniną działać na fosforyt, powstaje nawóz mieszany, zawierający N, P,  $\text{NO}_3$ .

Warunki fizykochemiczne powstawania  $\text{CaCN}_2$ .

Reakcja:  $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{CaCN}_2 + \text{C} + 70 \text{ Kcal.}$  jest odwracalna i silnie egzotermiczna.

Wysoka temperatura rozkłada cjanamid z powrotem,

pożądaną więc temperaturę jak najniższą. Sądzone początkowo, że z punktu widzenia reguły faz układ jest jednozmienny, tj. że w każdej temperaturze ustalać się winno ciśnienie rozkładowe azotu ściśle określone. Jak wykazały prace doświadczalne, tworzą się tutaj roztwory stałe i ciśnienie rozkładowe zależy od składu fazy stałej. W temperaturze 1360° reakcja przebiega całkowicie na lewo, tj. cjanamid znika. Szybkość reakcji w temperaturach niskich jest za mała, trzeba więc szukać katalizatorów i zgodzić się na kompromis szybkości z wydajnością.

Katalizatory: Najlepszym katalizatorem jest już gotowy cjanamid, co tłumaczy się tym, że nie trzeba zużyć energii na powstanie nowej fazy /analogia do przesylenia/. Poza tym dobrymi katalizatorami są:  $\text{CaCl}_2$  i  $\text{CaF}_2$ .

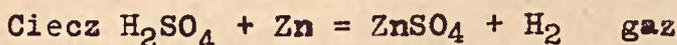
Rozwinięcie powierzchni działa bardzo korzystnie, więc karbid należy dobrze sproszkować /Frank-Caro/.

Zapoczątkowanie reakcji odbywa się przez ogrzanie oporowe elektrodą węglową. Czas ogrzewania wstępnego zależy bardzo od wymiaru aparatu. Im aparat jest większy, tym mniejszy jest stosunek powierzchni do objętości i tym mniejsze powstają straty ciepła przez promieniowanie: ogrzewanie może być krótsze, np. przy pojemności jednej tonny trwa 8 godzin /Chorzów/, przy pojemności dziesięciu tonn - 1 godzinę /Trostberg/. W tym drugim wypadku zużycie prądu jest oczywiście znacznie mniejsze.

Wytwarzanie  $\text{CaC}_2$  /metoda Chorzowska /.

Surowce:  $\text{CaO}$  otrzymuje się z własnego pieca wapiennego, używa się koks, czasem węgiel drzewny lub antracyt. Materiały winny być czyste; szkodliwy jest fosfor, siarka i arsen, które zanieczyszczają acetylen, względnie zatruwają kontakt, jeśli chce się otrzymać z cjanamidu  $\text{NH}_3$  i utlenić go na  $\text{HNO}_3$ . Fosfor jest szczególnie szkodliwy - powoduje samozapalność  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Ważne są domieszki tlenków Al, Mg, etc. działających jako topniki dla  $\text{CaO}$ . Ponieważ reakcja zachodzi w fazie ciekłej / $\text{CaO}$ / się topi/, więc mielenie nie ma sensu, a nawet jest szkodliwe, bo CO porywa pył materiału i rozsypuje

go nad piecem. Reakcja  $\text{CaO}$  z  $\text{C}$  jest analogiczna do reakcji  $\text{H}_2\text{SO}_4$  z  $\text{Zn}$ :



Reakcja ta jest endotermiczna i wymaga bardzo wysokiej temperatury. Jedynie nadają się łukowe piece elektryczne, w których temperatura bardzo wysoka jest silnie ześrodkowana, przez co straty ciepła są stosunkowo małe. I tutaj im większy jest piec, tym straty mniejsze. Stosuje się piece trójfazowe Mościckiego z przeciwelektrodami na 10.000 KW. Doprowadzenia prądu są chłodzone.

Elektrody ciągle Svedeberga w miarę spalania się są usuwane do wewnątrz, jednocześnie formuje się dalsze części, które wypalają się w samym piecu.

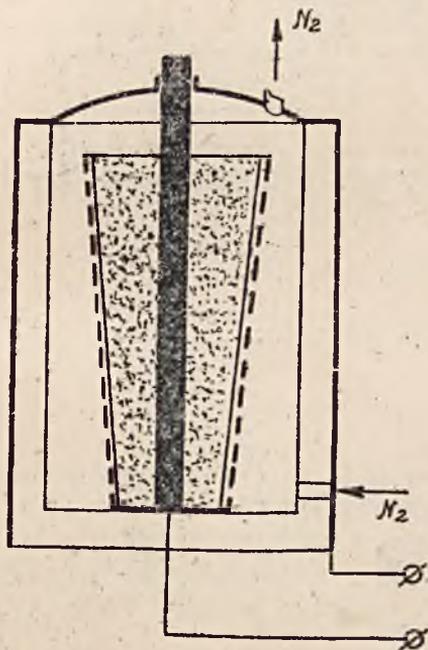
Elektrody pomocnicze służą do spuszczenia zawartości pieca. Część ścian pieca jest utworzona ze zestalonego karbidu, przetapia się ją przy pomocy elektrody dodatkowej i przez otwór wypuszcza produkt. Na dnie pieca zbiera się żelazokrzem, jako produkt uboczny.

Chłodzenie i mielenie  $\text{CaC}_2$ . Chłodzi się 24 godziny, po czym miele naprzód w łamaczach, potem w młynach kulowych w atmosferze beztlenowej. Karbid z wilgocią daje  $\text{C}_2\text{H}_2$ , a ten silnie wybucha wobec tlenu nawet od iskieł mogących powstać przy mieleniu. Gaz beztlenowy musi być badany na tlen; stosuje się azot, mimo to zdarzają się wybuchy.

#### Wytwarzanie $\text{CaCN}_2$ :

M e t o d a F r a n k ' a - C a r o . Piec pracuje okresowo w przeciwieństwie do karbidowego. Karbid drobno zmielony ładuje do koszów z blachy dziurkowanej wyłożonych tekturą falistą, aby się nie przesywał przez otwory /Rys.178/. Wewnątrz kosza znajduje się elektroda węglowa. Przy rozgrzewaniu przepuszcza się przez nią prąd ogrzewający. Te kosze szybko się niszczą. Próbowano ładować inaczej: karbid był umiesz-

czany w cylindrze z dnem słabo osadzonym; po włożeniu do pieca wyjmowano cylinder, dno z karbidem zostawało. Proces trwa 30 godzin, azot pochłania się. Studzenie jest następną czynnością. Otrzymany cjanamid zawiera zawsze pewien procent  $\text{CaC}_2$ , kilkanaście %  $\text{CaO}$  i węgiel, oraz  $\text{Mg}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$ , etc. Niebezpieczny jest  $\text{CaC}_2$ , gdyż z wilgocią daje  $\text{C}_2\text{H}_2$  i łatwo wtedy o wybuch. Dlatego produkt "odgazowuje się", tj. zrasza wodą w bębnach żelaznych obrotowych chłodzonych z zewnątrz wodą. Produkt musi być przed tym starannie zmiełony w atmosferze beztlenowej. Można tu stosować nie azot a gazy spalinowe bez nadmiaru powietrza. Jeśli cjanamid ma służyć jako nawóz, to trzeba go "oleić" tj. zwilżyć 3-4% oleju. Olej zlepia cząstki, zapobiega rozpyleniu się podczas nawożenia i gryzącemu działaniu na ludzi i zwierzęta.

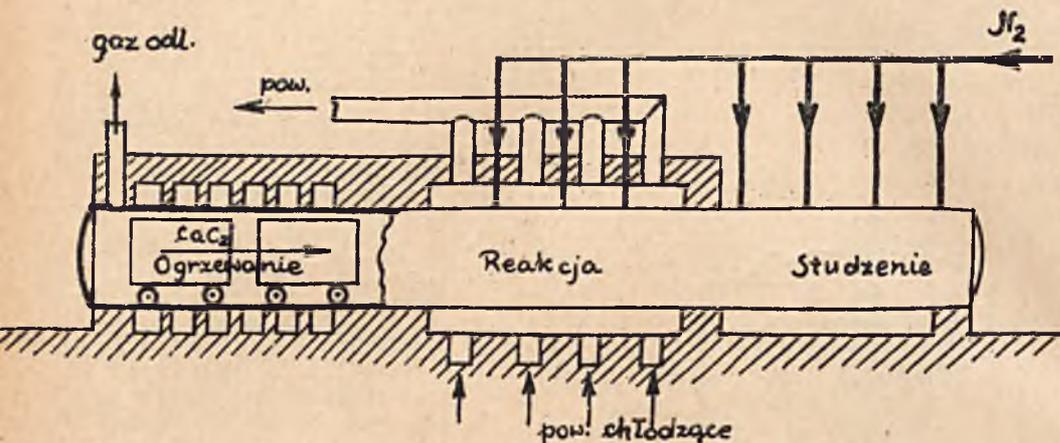


Rys. 178.

lizator. Formuje się cegielki z  $\text{CaC}_2$  z dodatkiem  $\text{CaCl}_2$ , który jako odpadki przy produkcji chloranów znajduje się w tej samej fabryce. Cegielki na wózkach jadą powoli przez piec i spotykają w przeciwnym kierunku azot. Gorące gazy nagrzewają wózki, pomaga ogrzewanie z zewnątrz gazami spalinowymi. Zaczyna się reakcja egzotermiczna i wtedy trzeba chłodzić przeponowo powietrzem, wreszcie produkt stygnie w azocie, oddając mu swe ciepło. Kanały

Metoda  
Polzenia  
szasta stosuje piec  
tunelowy /Rys.179/  
i  $\text{CaCl}_2$  jako katalizator.

do podgrzewania i oziębiania mają rolę pomocniczą /regulacja temperatury/, bowiem proces winien iść samorzutnie, kosztem własnego ciepła. Zaletą tej metody jest ciągłość, wadą - domieszka  $\text{CaCl}_2$  w produkcie.



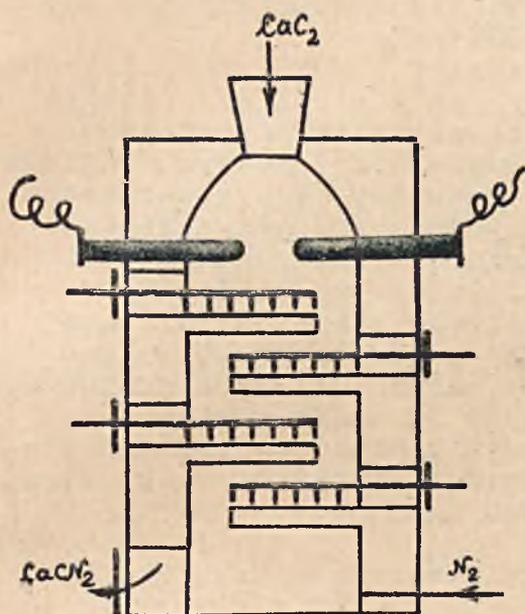
Rys. 179.

Metoda Carlson'a stosuje piece ciągłe, piętrowe, podobne do Herreshoffa /Rys.180/. Ogrzewa się łukiem elektrycznym w górnej części, niżej reakcja idzie samorzutnie. Grabie mechaniczne przerzucają materiał w dół, gaz dąży do góry. Jako katalizator stosuje się  $\text{CaF}_2$ .

Poza opisanymi metodami istnieje jeszcze wiele innych, o mniejszym znaczeniu.

Skład cyanamidów technicznych w % podaje tablica:

$\text{N}_2$	C	Cl	Ca	Reszta
	Frank'a-Caro:			
21	18	0	57	4
	Polzenjusza:			
21	17	5	54	3

Cjanowodór i cjaniki.

Rys. 180.

Cjanowodór jako taki nie jest produktem ostatecznym; są nimi cjaniki sodu i potasu, żelazo i żelazocjaniki, oraz błękity, tj. żelazo i żelazocjaniki żelaza, używane jako farby

Z a s t o s o -  
w a n i e: do ekstrakcji złota z rud  $\text{NaCN}$ , do elektrolizy  $\text{KCN}$ , w przemyśle stalowym, do syntez organicznych, do walki ze szkodnikami, do utleniania w farbiarstwie:  $\text{K}_3\text{Fe}/\text{CN}/_6/$  i do kopii rysunków /cjanotypia/. To ostatnie zastosowanie polega na przechodzeniu cytrynianu żelazowego pod wpływem światła w sól żelaza-

wą. Papier pokryty mieszaniną cytrynianu żelazowego i żelazocjaniku kopiuje się pod rysunkiem na świetle. Po zanurzeniu w wodzie następuje reakcja między utworzonym cytrynianem i żelazocjanikiem, dzięki której na miejscach naświetlonych strąca się błękit Turnbulla. Błękity /żelazocjanek żelazawy i żelazocjanek żelazowy/ służą jako farby.

M e t o d a o t r z y m y w a n i a 1/ Metoda syntetyczna Mościckiego analogiczna do metody Łukowej utleniania azotu, /fabryka "Azot" w Jaworznie/, 2/ Z odpadków, np. z wywaru melasu. Obie te metody dziś roli większej nie odgrywają. 3/ Ze szlamu cjanowego w gazowniach; w zaniku. 4/ Metoda Buchera i Thorsella: przyłączenie azotu przez  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  z węglem wobec kontaktu żelaznego: proces ten nie wszedł w życie. 5/ Metoda Siepermana: z  $\text{K}_2\text{CO}_3$  i  $\text{NH}_3$  wobec węgla - zarzucona

6/ Metoda Castner'a: z amidku sodu i węgla, 7/ Metoda amerykańska: polega na rozłożeniu cjanamidu wapnia w wysokiej temperaturze i szybkim ochłodzeniu jego, aby cjanek nie zdążył przejść w cjanamid.

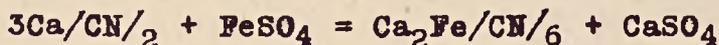
1/ Metoda Mościckiego polega na przepuszczaniu przez szybko wirujący między dwoma pierścieniami łuk Volty mieszaniny par ciekłych węglowodorów i azotu. Aparatura i podstawy fizyko-chemiczne są takie same, jak przy otrzymywaniu NO /patrz niżej/. Otrzymuje się do 1½% HCN w gazach, jeszcze mniej niż NO. Jednocześnie część węglowodorów rozkłada się na węgiel /sadze/, od którego trzeba stale czyścić aparaturę. Sadze wyzyskiwano jako produkt uboczny. Azot do syntezy otrzymywano przez spalanie oleju w powietrzu. Po syntezie gazy przemywają się od sadzy w wodzie nasyconej HCN i dążą do absorpcji w mleku wapiennym. Stekuje się przeciwprąd dla lepszego stężenia, gazy zwraca się z powrotem do syntezy.

Próbowano zmydlać HCN na mrówczan i  $\text{NH}_3$ , ale to się nie oplaca.

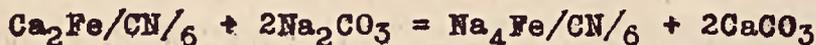
Przerób HCN na cjanek i na żelazocjanek: HCN absorbuje się w  $\text{Ca}/\text{OH}/_2$  na cjanek wapnia  $\text{Ca}/\text{CN}/_2$ . Przez strącanie sodą otrzymać można NaCN:

$\text{Ca}/\text{CN}/_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + 2\text{NaCN}$ , który odparowuje się w próżni, dla zapobieżenia rozkładowi w podwyższonej temperaturze.

Żelazocjanek sodu robi się poprzez sól  $\text{Ca}_2\text{Fe}/\text{CN}/_6$ :

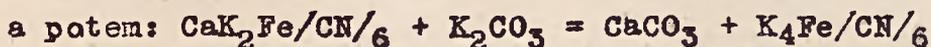
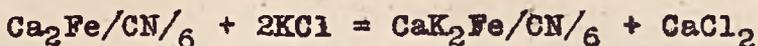


Osad gipsu odsącza się, a ciecz zadaje sodą:



potem odsącza się  $\text{CaCO}_3$  i odparowuje przesącz.

Żelazocjanek potasu wytwarza się nieco inaczej, by oszczędzić drogiego  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; dlatego działamy KCl w pierwszej fazie:

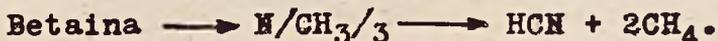


Związek:  $\text{CaK}_2\text{Fe}/\text{CN}/_6$  jest trudnorozpuszczalny w wodzie.

Białki otrzymuje się z ługów pokrystalicznych, lub wprost z  $\text{Ca}_2\text{Fe}/\text{CN}/_6$  i z soli żelazowych.

Postępy metody: w ciągu kilku lat na 1 kg. HCN zużycie energii zmalało o 25% do 37 KWG. W okresie obecnego kryzysu fabrykacja ta jest wstrzymana.

2/ HCN z m e l a s y: Wywar z metody strontowej poddany destylacji rozkładowej daje HCN:



Powstaje też i  $\text{NH}_3$ . Amoniak pochłania się w kwasie, HCN w zasadach.

3/ P r z e r ó b s z l a m u c j a n o w e g o. Jeśli płukać gaz w płuczkach Bueb'a z  $\text{FeSO}_4$ , to tworzy się szlam cjanowy. Obecnie nie stosuje się płuczek Bueb'a, a pochłania HCN razem z  $\text{H}_2\text{S}$ . Szlam wykorzystywano analogicznie, jak opisano wyżej, przy metodzie Mościckiego.

4/ M e t o d a B u c h e r ' a i T h o r s e l l ' a:



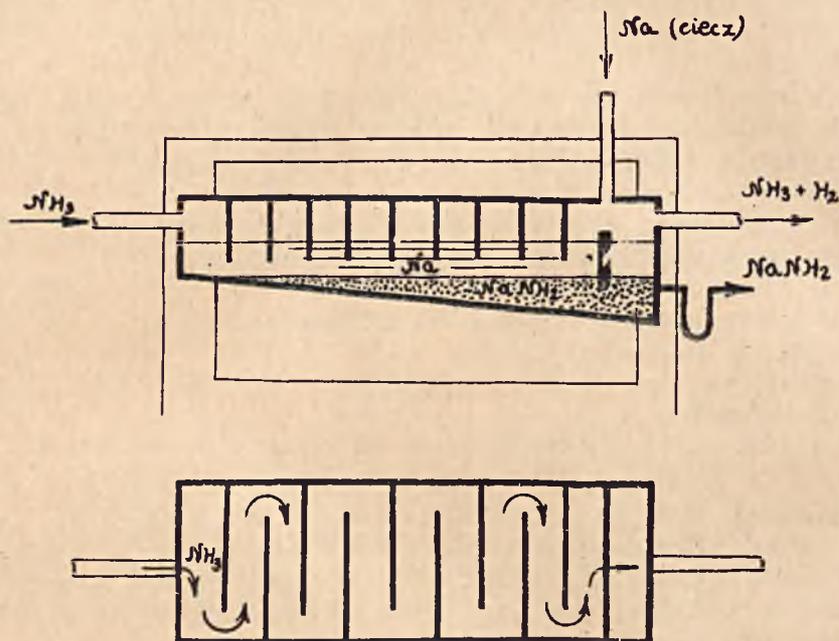
$2\text{Na} + \text{C} + \text{H}_2 = \text{Na}_2\text{CN}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{CN}_2 + \text{C} = 2\text{NaCN}$ . Kontaktem jest metaliczne żelazo. Z tych samych względów HCN jest zawsze zawarty w gazie wielkopieczowym. Metoda ta zawiodła.

5/ M e t o d a S i e p e r m a n n ' a:

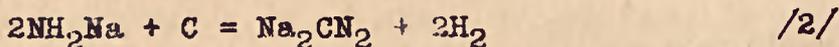
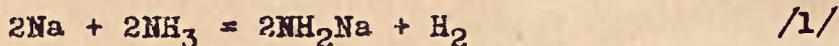


Istnieją i inne tłumaczenia tej reakcji. Nie odgrywa ona żadnej roli.

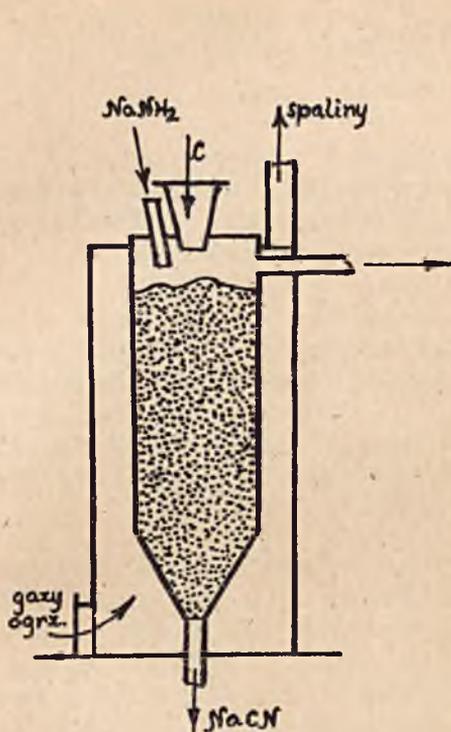
6/ M e t o d a C a s t n e r ' a : reakcja przebiega w 3 fazach:



Rys. 181.



Można wszystkie trzy fazy prowadzić w jednym tyglu, lecz dawniej prowadzono I fazę w piecu Castner'a /Rys.181/, a dwie następne w piecu szybowym /Rys.182/. Faza I przebiega w  $300^\circ - 400^\circ$ , faza 2 i 3 od  $300^\circ$  do  $800^\circ$ .



Rys. 182.

7/ Metoda amerykańska wyzyskuje fakt, że cjanamid wapnia ogrzany wyżej 1360° z węglem /cjanamid techniczny zawsze zawiera węgiel, o czym patrz wyżej/ daje cjanek:



Jeśli studzić wolno, to reakcja przebiegnie z powrotem, jeśli szybko, to Ca/CN/2 "zamrozi się" i nie zdąży przejść w CaCN<sub>2</sub> + C.

### PRZEMYSŁ KWASU AZOTOWEGO.

#### Literatura:

F.Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, 1930;  
Salpetersäure: 9, 1;

Ost-Rassow: Lehrbuch der chemischen Technologie, 1932; 275;

G.Lunge: Handbuch der Schwefelsäurefabrikation I Bd.  
Musspratt s Chemie, II Bd.

P. Pascal: Synthèses et catalyses industrielles.  
Pauling: Die elektrische Luftverbrennung.

### Własności fizyczne $\text{HNO}_3$ :

Jest cieczą bezbarwną, lecz najczęściej bywa zanieczyszczony tlenkami azotu pochodzącymi z własnego rozkładu i wtedy jest żółty, a nawet czerwony;  $d = 1,52$ ; miesza się w każdym stosunku z wodą.

Ciężar właściwy roztworów zależy od % kwasu i może służyć jako miara procentowości /kwas 100% odp.  $49^\circ \text{Be}'$ /.

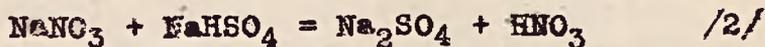
Zanieczyszczenia tlenkami azotu mają wpływ na ciężar właściwy: 1%  $\text{N}_2\text{O}_4$  w kwasie zmienia jego ciężar wł. o 0,003; 10%  $\text{N}_2\text{O}_4$  zmienia o 0,066.

Temperatura wrzenia czystego kwasu wynosi  $85^\circ \text{C}$ ; kwas jednak podczas wrzenia rozkłada się częściowo. Kwas zmieszany z wodą daje mieszaninę azeotropową o maksymalnej temperaturze wrzenia  $122^\circ$  przy 69%  $\text{HNO}_3$ . /Rys. 183/. Dlatego nie można stężyć rozcieńczonego kwasu przez destylację. Podobne zjawisko mamy dla  $\text{HCl}$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ale w tym ostatnim wypadku w skład mieszaniny azeotropowej wchodzi 98,3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i kwas taki jest dostatecznie stężony do naszych celów; stężenie  $\text{HNO}_3$  w mieszaninie azeotropowej wynosi 69% i jest dla nas za małe. Ze mieszanina ta nie jest związkiem, dowodzi fakt, że skład cieczy i pary w tym punkcie zależy od ciśnienia. Chcąc stężyć kwas rozcieńczony, można destylować go z  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stęż. jako środkiem odwadniającym, albo postępować drogą chemiczną.

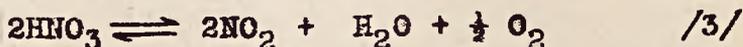
Temperatura krzepnięcia:  $-47^\circ$  nie ma dla nas znaczenia, gdyż w praktyce nie oziębiamy  $\text{HNO}_3$  tak znacznie.

### Własności chemiczne $\text{HNO}_3$ :

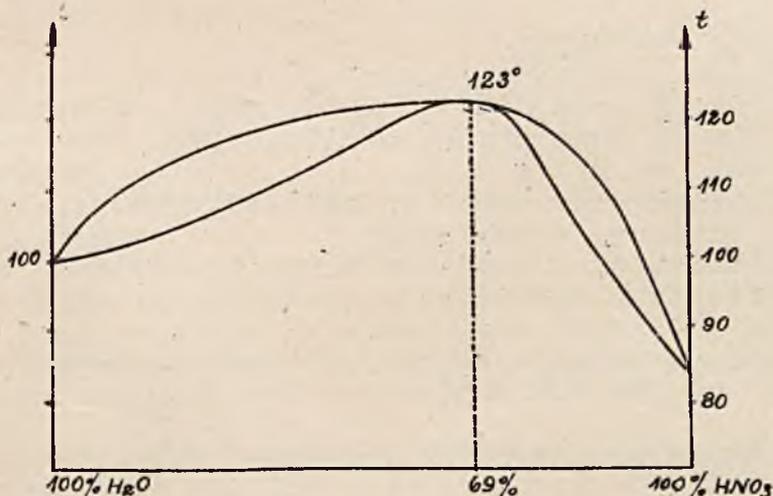
Jest kwasem jednym z najsilniej zdysocjowanych w wodnym roztworze, mimo to  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wypiera go z jego soli, gdyż jest mniej lotny. Niezbędnym warunkiem tego jest usuwanie powstającego  $\text{HNO}_3$ . Reakcja przebiega w 2-ch fazach:



Faza /2/ przebiega w temperaturze, w której następuje rozkład  $\text{HNO}_3$ :



Reakcja /3/ jest odwracalna. Podwyższenie temperatury rozkłada kwas. W temperaturze wrzenia czystego kwasu /85°/ ok. 4% jest zdysocjowane, w temperaturze 250° dysocjacja jest zupełna.



Rys. 183.

$\text{HNO}_3$  jest silnym utleniaczem: stykając się z drzewem, słomą, terpentyną zapala je, co było powodem wielu pożarów przy transporcie. Wydzielają się przy tym tlenki azotu, bardzo trujące. Para  $\text{HNO}_3$  nie jest trwała, sub-

stancje redukująca rozkładają ją.

Działanie na metale jest w pierwszym rzędzie utleniające, potem  $\text{HNO}_3$  rozpuszcza tlenki na azotany, dlatego stale wydziela się przy tym  $\text{NO}_2$ .

Metale odporne na  $\text{HNO}_3$  są to: Au, Pt, Rh, Ir, na zimno Al. Pewne metale po zanurzeniu w stęż.  $\text{HNO}_3$  stają się nań odporne /"pasywne"/. Znane są stopy odporne na  $\text{HNO}_3$ : żelazokrzem z małą ilością węgla i stopy żelaza z Cr i Ni, niektóre z Mo /stale Krupp'a: V2a, V4a, V6a i stale szwedzkie/, oraz glin do kwasów słabszych niż 65%  $\text{HNO}_3$  i bez tlenków azotu.

Sole kwasu azotowego są bardzo łatwo rozpuszczalne w wodzie. Technicznie najważniejsze są:  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Ca/NO}_3/2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

#### Metody otrzymywania:

- 1/ Destylacja  $\text{NaNO}_3$  z  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stęż. /w zaniku/.
- 2/ Destylacja  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  z  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stęż. /nie weszła w życie/.
- 3/ Utlenianie azotu w łuku elektrycznym i absorpcja tlenków /w zastoju/.
- 4/ Utlenianie amoniaku wobec kontaktów i absorpcja tlenków w wodzie.

Obecnie pracuje się głównie podług metody 4, bardzo mało podług 1 i 3-ciej.

#### Metoda destylacji saletry sodowej z $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**S u r o w o c e:** Saletra chilijska /patrz niżej/ i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gloverowy /80%/.

**W a r u n k i p r o w a d z e n i a r e a k c j i.**

Temperatura ze względu na dysocjację  $\text{HNO}_3$  nie może być zbyt wysoka. Dlatego nie można wyzyskiwać II fazy, a pracować należy tylko do kwaśnego siarczanu. Im niższa jest temperatura, tym mniej wytwarza się tlenków azotu w kwasie. Dlatego korzystnym jest destylowanie

pod zmniejszonym ciśnieniem. W praktyce przebiega także pewna część II fazy.

Materiał aparatury. Stosuje się żeliwo /na kotły/ i kamionkę /na odbieralniki, rury, przesyłacze/. Dzisiaj stosuje się także aparaty kondensacyjne ze stopów metali. Rury uszczelnia się przy pomocy kitów, na które składają się np. opiłki żelazne z S i  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; albo lawa Volvic, Fe, S i glina ogniotrwała/ w miejscach gorących;/ jako kity do kondensacji służą, np.: olej lniany z  $\text{BaSO}_4$  i kamionką; szkło wodne z azbestem, etc.

Pożądanym jest nadmiar tlenu w parach, by kwas zredukowany przez domieszki saletry mógł się utlenić.

Ze względu na trujące własności tlenków azotu i na straty azotu, na końcu systemu stawia się wieżę zraszana wodą do absorpcji resztek.

Wielkość aparatury: istnieje tendencja do zwiększania aparatury.

Suszenie saletry daje lepszy wynik /w przeliczeniu na koszt paliwa/, niż stężenie kwasu otrzymanego z saletry wilgotnej.

Stężenie kwasu zależy od stężenia  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , osuszenia  $\text{NaNO}_3$  i fazy procesu. Im późniejsza faza, tym kwas jest bardziej rozcieńczony. Dlatego czasem zbiera się frakcje. Można osiągnąć kwas azotowy ponad 90%.

Opłacalność: obecnie metoda ta upada wobec konkurencji syntetycznej. Opłacała się póki był popyt na  $\text{NaHSO}_4$ , dzisiaj on zmniejszył się.

Destylacja azotanów amonowych z  $\text{H}_2\text{SO}_4$  opracowana została

przez fabrykę Aussig, przez Mościckiego i w naszym zakładzie /Kiślański/. Gdy zastosować zmniejszone ciśnienie i prowadzić tylko I fazę reakcji, to z powodu niskiej temperatury  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  nie rozkłada się na  $\text{N}_2\text{O}$ , a reakcja przebiega niemal ilościowo, dając bardzo czysty i stężony  $\text{HNO}_3$  /wydajność 99%, stężenie 98%/. Stosuje się ilość  $\text{H}_2\text{SO}_4$  taką, by przebiegała tylko I faza;

próżnia wynosi 400 mm. Powstały  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  można by stosować do fosforytów, otrzymując nawóz mieszany fosforowo-azotowy. Taki superfosfat nie cofa się/p.niżej/. W praktyce metoda ta nie stosuje się, gdyż umiemy już stężyć rozc.  $\text{HNO}_3$ .

Utlenianie azotu w łuku elektrycznym. Ta metoda w porównaniu do syntezy  $\text{NH}_3$  z wodoru elektrolitycznego zużywa 4 razy tyle energii na 1 kg.  $\text{N}_2$  i dlatego została wyparta przez utlenianie amoniaku, choć historycznie była wcześniejsza.

Z a s a d a m e t o d y: w powietrzu mamy mieszaninę  $\text{N}_2$  i  $\text{O}_2$ . Gdyby wytworzyć warunki, w których nastąpi reakcja między nimi, to możnaby uzyskać azot związany w postaci tlenków i absorbować je w wodzie, lub zasadach. Reakcja utleniania azotu zachodzi w przyrodzie przy uderzeniach piorunów i jest źródłem wielkiej ilości azotu związanego. Wskutek alarmu Crookes'a postanowiono w podobny sposób wyzyskać azot atmosferyczny.

P o d s t a w y f i z y k o - c h e m i c z n e /Nernst/.

Złączenie się azotu z tlenem wedle Nernsta przebiega w sposób określony równaniem:

/1/  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} - 43,2 \text{ Kcal}$ , wedle innych przypuszczeń:

/2/  $\text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{N}$ ;  $\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}$ ;  $\text{N} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO}$ ; albo

/3/  $\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}$ ;  $\text{N}_2 + 2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NO}$ ; /Pascal/.

Badanie zmiany wydajności reakcji spowodowanej zmianą stosunku  $\text{N}_2 : \text{O}_2$  w gazie początkowym dostarcza nam materiału do zorientowania się, który wzór lepiej odpowiada prawdzie. Opieramy się przy tym na prawie działania mas. Doświadczenie raczej potwierdza równanie /2/.

Reakcja jest silnie endotermiczna, przebiega więc na prawo w bardzo wysokiej temperaturze. W najwyższych osiągalnych temperaturach wydajności  $\text{NO}$  dopiero mogą mieć znaczenie praktyczne. Jeśli jednak oziębiać  $\text{NO}$ , to rozkłada się on z powrotem i to tym szybciej, im powol-

niejsze jest chłodzenie. Badał to Jellinek: czas rozkładu połowy NO, jaki się znajdował w stanie równowagi w gazach, wynosi w 2800° 0,000002 sek; w 2027° 0,2 sek; w 1000° 81 lat. Jeśli więc w bardzo małym ułamku sekundy ostudzić NO niżej 1500°, to jest on "utrwalony" i uratowany od rozpadu. Mamy tu analogię do hartowania stali. Zadanie otrzymywania NO sprowadza się więc do:

1/ ogrzania do jak najwyższej temperatury,

2/ oziębienia jak najszybszego do temperatury niższej niż 1500°.

Nigdy w praktyce nie da się uratować całego NO, zwykle część się rozkłada. Przyszłość mógł by mieć ten proces, gdyby udało się ratować większy procent NO od rozkładu.

Z r ó d ł a   w y s o k i e j   t e m p e r a t u r y. W praktyce stosować można tylko łuk elektryczny. Próbowano również wyzyskać ciepło wybuchu mieszanki palnych gazów /CH<sub>4</sub>/ z powietrzem w silnikach spalinowych. Inne źródła wysokiej temperatury nie wchodzi w rachubę.



Rys. 184.

Łuk elektryczny wedle badań Brodego składa się z 3 części /Rys.184/, z których tylko pierwsza /1/ przewodzi prąd i posiada temp. 3000 - 4000°. Tylko w tej warstwie zachodzi utlenianie N<sub>2</sub> na

NO. Pozostałe dwie części łuku nie przewodzą prądu i mają temperaturę niższą. NO powstały w części /1/, przedostając się do części /2/ i /3/ ulega rozkładowi. Pod wpływem wprowadzenia do nich zimnych przedmiotów, np. kapilary chłodzonej wodą, zmniejszają się one i wydajność tlenu azotu się zwiększa. Chłodzenie łuku jest dla nas korzystne, zmniejszają się wtedy wszystkie jego części nieczynne, a szkodliwe.

Temperatura łuku. Łuk jest sferą gazu zjonizowanego przez wysoką temperaturę, którą podtrzymuje przepływający prąd. Temperatura gazu jest własnością zależną od szybkości ruchu cząsteczek lub jonów. W łuku, jako całości mamy dwa rodzaje cząsteczek: jedne pod wpływem swego ładunku i silnego pola elektrycznego, w jakim się znajdują, nabierają o wiele większej energii kinetycznej od pozostałych, które nie podlegają działaniu pola. Dlatego "temperatura" pierwszych jest bardzo wysoka, o wiele wyższa niż przeciętna temperatura łuku.

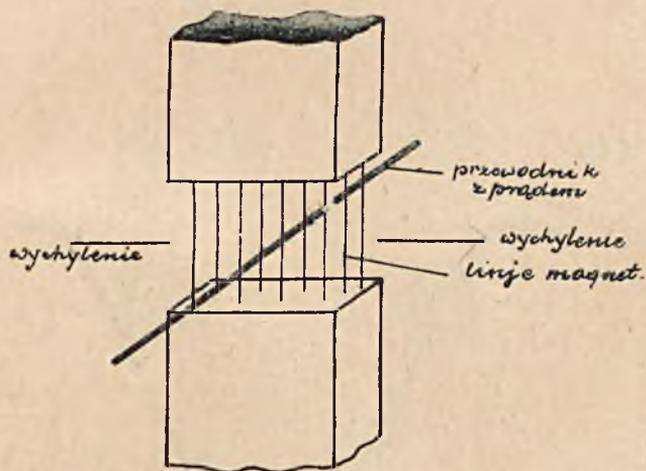
Działanie syntetyczne łuku polega na rozbiściu cząsteczek  $N_2$  i  $O_2$  na atomy przez jony obdarzone nadmiernie wysoką energią kinetyczną. Te atomy łączą się znów ze sobą na  $N_2$  i  $O_2$  lub na  $NO$ . Główna trudność syntezy polega właśnie na rozbiściu  $N_2$  na atomy. Zauważono /Struts i König/, że  $N_2$  i  $O_2$  przepuszczone oddzielnie przez łuk "aktywują się", świecą i po szybkim zmieszaniu ze sobą dają  $NO$ . Jeśli zostawić je dłużej, dezaktywują się, tworząc  $N_2$  i  $O_2$ . Stan równowagi osiągnięty w łuku odpowiada temperaturze wyższej, niż przeciętna temperatura łuku, odpowiadająca przeciętnej energii kinetycznej wszystkich jonów i cząsteczek, gdyż spowodowany jest przez atomy o nieprzeciętnie wielkiej temperaturze i energii kinetycznej. Zawartość  $NO$  osiągnięta w łuku odpowiada równowadze w temperaturze  $5000^{\circ}$  /Haber i König/; łuk takiej temperatury nie osiąga.

Wpływ ciśnienia. Ponieważ reakcja syntezy polega głównie na reakcji:  $N_2 \rightleftharpoons 2N$ , w której powiększa się objętość, więc zgodnie z zasadą Le Chatelier - Braun a zmniejszenie ciśnienia przesuną równowagę na prawo. Pozwala to osiągnąć duże wydajności  $NO$  /u Haber a i König'a do 12%/, ale jest za kosztowne.

Studzenie  $NO$  odbywa się albo tak, że gaz, który przeszedł przez łuk momentalnie miesza się z gazem, który prądu nie przeszedł i następuje bardzo szybkie wyrównanie energii kinetycznej /temperatury/, albo w sposób analogiczny do sposobu Nernst a, przy pomocy zimnej kapilary. Choć otrzymujemy w łuku duży procent  $NO$ , ratujemy tylko do 3,5%; gdyby udało się tanio ratować więcej, to metoda łukowa miała by szanse do konkurencyjności z utlenianiem  $NH_3$ .

Powiększanie łuku. Łuk jest wąski, trudno przezeń przepuszczać duże ilości gazu, dlatego stosujemy zwiększenie pola, w którym się on pali. Używane są 3 sposoby:

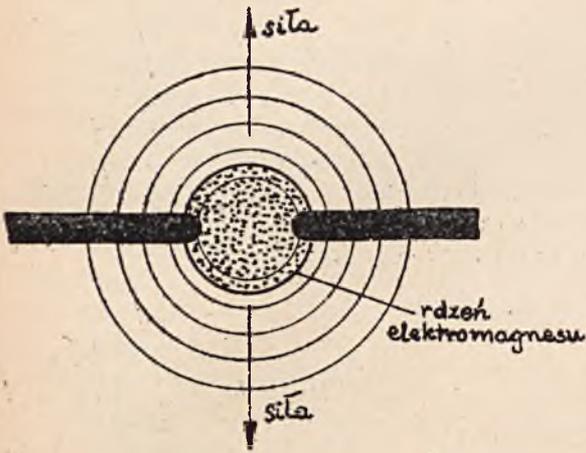
1/ Rozpłaszczanie łuku prądu zmiennego przy pomocy elektromagnesu: stosuje się znaną fizyczną zasadę oddziaływania pola magnetycznego na przewodnik, w którym płynie prąd. Jeśli kierunek prądu płynącego w przewodniku jest prostopadły do kierunku linii magnetycznych, wówczas na przewodnik ten działa siła o kierunku prostopadłym do obu kierunków poprzednich. Ilustruje to rysunek 185.



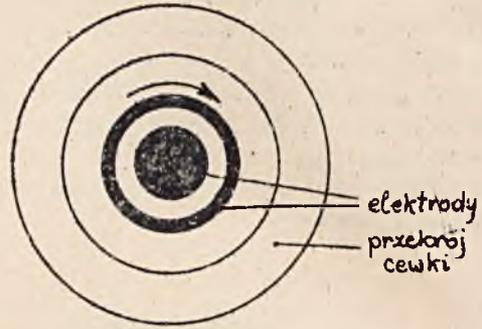
Rys. 185.

Jeśli przewodnik jest ruchomy, wówczas pod działaniem tej siły wychylił się w jednym z dwóch kierunków, zależnym od zwrotu linii magnetycznych i kierunku prądu. Jeśli prąd zmienia kierunek, to wychylenie również będzie zmieniało kierunek. Łuk można uważać za przewodnik z prądem, dającym się z łatwością wychylać. Jeśli

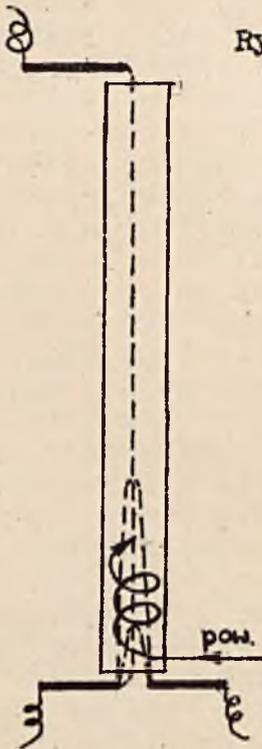
umieścić go między biegunami elektromagnesu, wówczas pod działaniem sił pola wychylił się w bok /Rys. 186/. Gdy prąd zmieni kierunek, łuk wychylił się w drugą stronę. Stosując prąd zmienny otrzymamy łuk wychylający się rytmicznie w obie strony. Wygląda to jakby utworzyła się tarcza okrągła /"słońce elektryczne"/. Przez tę "tarczę" przedmucha się powietrze /Met. Birkeland a i Eyde 2/.



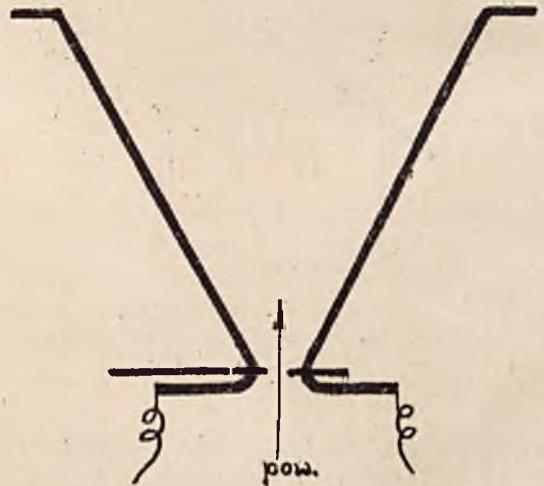
Rys. 186.



Rys. 187.



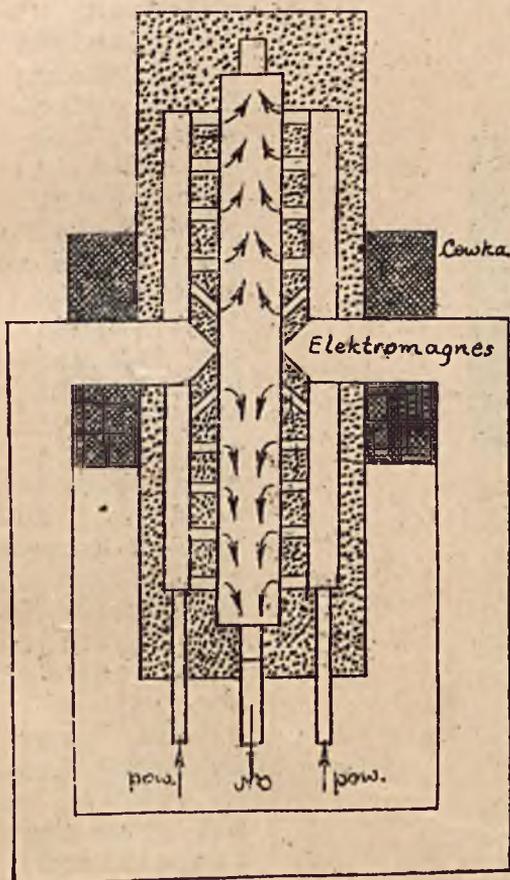
Rys. 188.



Rys. 189.

2/ Pędzenie łuku w kółko między dwiema elektrodami pierścieniowymi. I tutaj kierunek ruchu jest prostopadły do kierunku linii magnetycznych i do kierunku prądu. Prąd jest stały /Met. Mościckiego, rys. 187/.

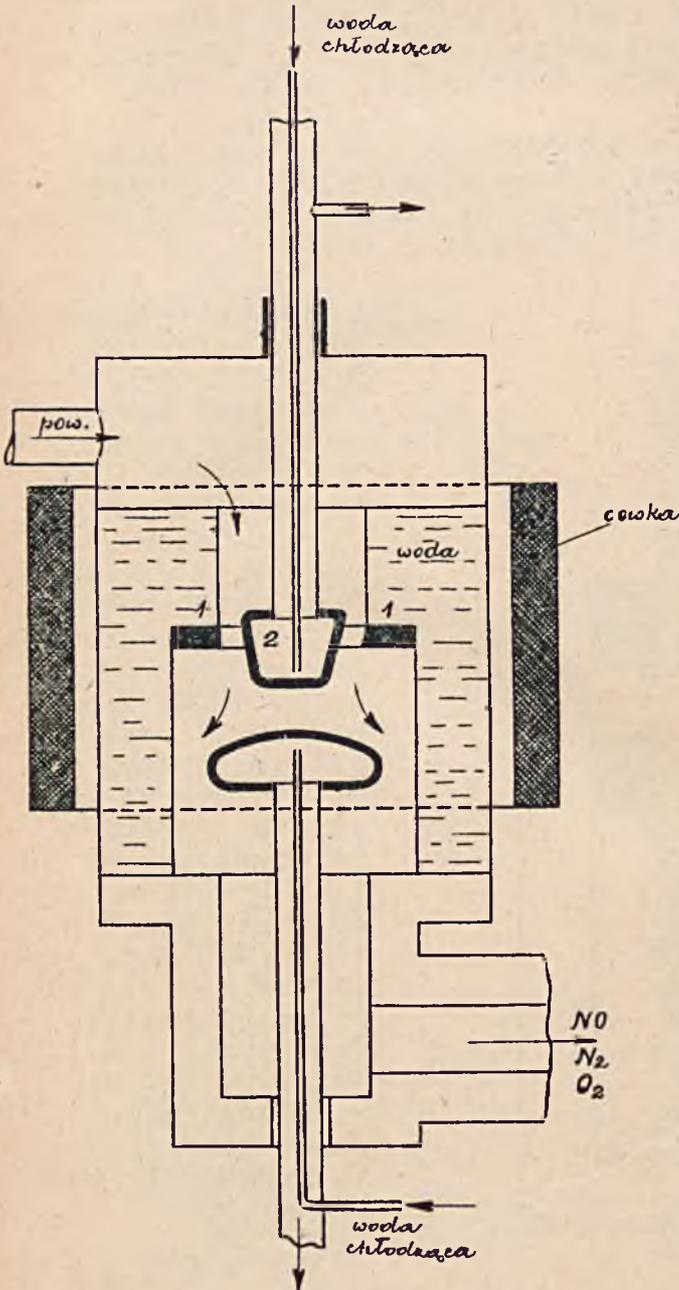
3/ Rozdmuchiwanie łuku prądem powietrza w rurze /Schönherr/, lub między dwiema elektrodami rożkowymi, jak w odgromnikach /Pauling/. Do zapalenia służy elektroda pomocnicza u dołu. /Rys.188 i 189/.



Rys. 190.

Metoda Birkelanda i Eyda. Piec jest okrągły, wyłożony szamotą, o konstrukcji pokazanej na rysunku 190. Stosuje się rozplaszczanie łuku prądu zmiennego przez elektromagnes prądu stałego. Około 20% powietrza przechodzi przez łuk, reszta służy do oziębiania. Średnica "słońca" wynosi od 1 do 2 metrów. Gazy zawierają 1,5 do 2% NO. Wadą jest to, że ten sam gaz przechodzi kilka razy przez łuk i NO częściowo się rozkłada. Mimo swych wad metoda ta przetrwała najdłużej.

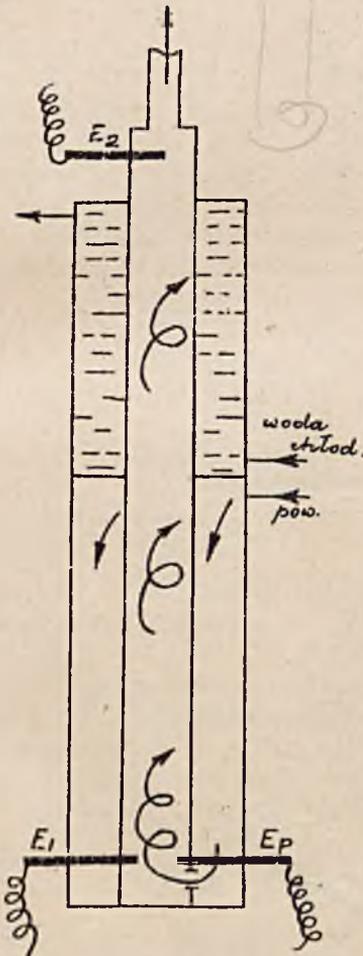
Metoda Mościckiego /Rys.191/. Łuk tworzy się między dwiema elektro-



Rys. 191.

dami miedzianymi w postaci koncentrycznych pierścieni chłodzonych wodą. Jedną z elektrod /1/ jest brzości miedziana ściana pieca, drugą /2/ stożek chłodzony wodą ustawiony w osi pieca. Przez podnoszenie, lub opuszczanie jego odstęp między elektrodami można regulować, co jest ważne, gdy łuk gaśnie. Dzięki chłodzeniu zmniejszają się szkodliwe części łuku, co korzystnie wpływa na wydajność. Gazy po przejściu przez łuk uderzają o płaski "grzybek" chłodzony również wodą, przy czym temperatura ich gwałtownie się obniża. Cały piec otoczony jest cewką, przez którą

Płynie prąd stały. Łuk zasilany jest również stałym napięciem, więc pod wpływem linii pola magnetycznego wiruje między elektrodami z wielką szybkością. Tworzy się "pierścien" świetlny, przez który przechodzi powietrze tylko jeden raz. Przestrzeń reakcyjna jest chłodzona z zewnątrz wodą. % NO w gazach wynosi ok. 2,5.

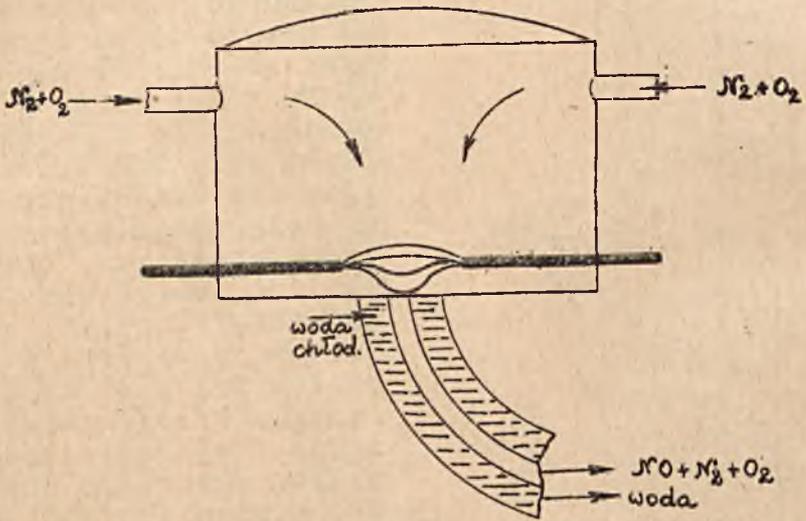
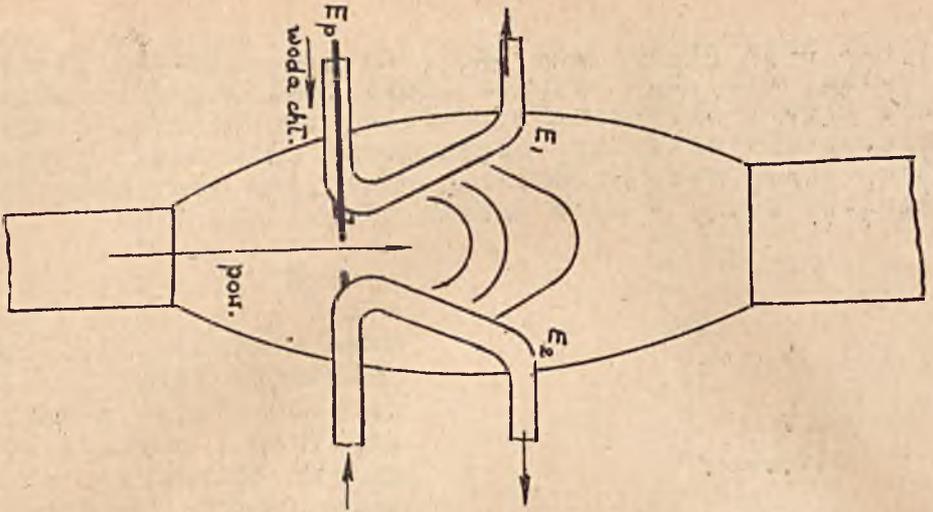


Rys. 192.

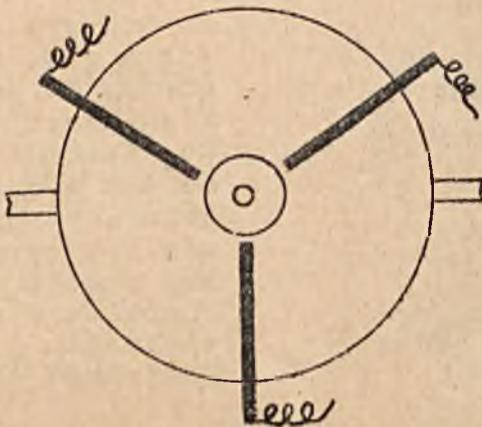
Metoda Schönerera /BASF/. Łuk powstaje między elektrodami /Rys.192/  $E_1$  i  $E_p$  /elektroda pomocnicza/ u dołu rury stalowej i zostaje wyciągnięty wewnątrz niej do góry prądem powietrza wdmuchiwanego stycznie do obwodu rury u dołu, normalnie pali się między elektrodami  $E_1$  i  $E_2$ , długość jego dochodzi do 6 m. Górna część rury chłodzona jest wodą dla uniknięcia zbytniego rozgrzewania się jej. Dolna część rury chłodzona jest powietrzem, dążącym do syntezy. Dzięki wirowemu ruchowi powietrza w rurze, środek jej jest bardzo gorący, a brzegi stosunkowo zimne i nie ma szkodliwego wpływu powolnego chłodzenia NO. Stężenie wynosi ok. 2%.

Metoda Paulinga. Łuk pali się między dwiema elektrodami miedzianymi chłodzonymi wodą. Kształt ich powoduje, że łuk gorący wędrując ku górze, rozciąga się i gaśnie, po czym znów zapala się u dołu /Rys.193/. Do rozpalania służy ruchoma elektroda pomocnicza  $E_p$ . Powietrze przebija się do

Rys. 193.



Rys. 194.



góry przez łuk i podnosi go. Stężenie NO: ok. 3,5%.  
Instalacje Paulinga istniały w Alpach.

Metoda Siebert'a /Nitrum/. Stosuje się pomysły Nernst'a, mianowicie "kapilarę" chłodzoną wodą, do której gaz po reakcji zostaje szybko wtłoczony i oziębiony /Rys. 194/. Stężenie NO jest w tej metodzie najlepsze, bo dochodzi do 6%. Osiąga się to, stosując nie powietrze a mieszaninę 50% O<sub>2</sub> i 50% N<sub>2</sub>.

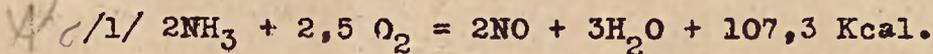
Uwagi ogólne: Metody łukowe zużywają bardzo dużo energii /ok. 65 KWG/1 kg. N/, cechą charakterystyczną ich są wielkie instalacje kotłowe i turbinowe przy małej produkcji. Wydajność NO jest mała /1,5 - 3,5%/, gaz bardzo rozcieńczony, co wymaga bardzo wielkich urządzeń absorpcyjnych. Metoda syntezy i utleniania amoniaku zużywa 17 KWG/1 kg. N w HNO<sub>3</sub> /Fausser/, stężenie NO po utlenieniu wynosi 8,5% - 9%, zaś *wobec* tlenu jeszcze więcej. Dlatego póki nie uda się kilkakrotnie powiększyć wydajności, metody łukowe nie mogą konkurować z syntezą NH<sub>3</sub>.

O dalszym przerobie NO na HNO<sub>3</sub> patrz niżej.

Kontaktowe utlenianie NH<sub>3</sub>. Jest to jedyna praktyczna

metoda stosowana obecnie. Inne metody są wobec niej nieekonomiczne.

Zasada metody: Amoniak /najczęściej syntetyczny/ zmieszany z powietrzem, lub z powietrzem wzbogaconym w tlen utlenia się na kontakcie z platyny lub Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Możliwy jest rozmaity bieg reakcji. W pierwszej fazie powstaje NO:



Jednak nie NO jest produktem ustalenia się równowagi, ale N<sub>2</sub>. Reakcja doprowadzająca do stanu równowagi przebiega wedle wzoru:



kontakt winien przyspieszać jak najbardziej reakcję

/1/, przyspieszając o ile można najmniej reakcję /2/, to znaczy rozkład NO. W przeciwnym razie zamiast NO otrzyma się  $N_2$ , z którego już w tych warunkach nie powstanie NO. Istnieje więc różnica między syntezą NO z  $NH_3$  i  $O_2$  i syntezą  $SO_3$  z  $SO_2$  i  $O_2$ :

W pierwszym wypadku chodzi o nieosiągnięcie stanu równowagi, a zatrzymanie pewnego stadium reakcji, a w drugim o osiągnięcie równowagi. Dlatego czas zetknięcia musi być tutaj krótki, a kontakt nie może mieć bardzo rozwiniętej powierzchni. Jest to typ reakcji z technologii organicznej.

Inne poglądy na bieg reakcji: Andrusow twierdzi, że w pierwszej fazie tworzy się HNO; dotyczy to jednak tylko szczegółów mechanizmu reakcji nie zmieniających zasady ogólnej.

C z y n n i k i   w p ł y w a j ą c e   n a  
b i e g   r e a k c j i :

Temperatura i szybkość przepływu: gdy temperatura jest za niska, to wydajność jest mała, bowiem część  $NH_3$  nie rozłoży się, gdy za wysoka, to część NO rozłoży się na  $O_2$  i  $N_2$ . Istnieje optimum temperatury dla danego przepływu. Przy innym przepływie optimum jest inne. Temperatura musi być poza tym tak dobrana, aby reakcja szła kosztem własnego ciepła. Można ją regulować przez zmianę zawartości  $NH_3$  w gazie, co nie jest zbyt łatwe, bo trzeba i tlenu, którego w powietrzu jest mało. Nie można więc brać za dużo  $NH_3$ . Łatwiej jest regulować zawartość  $NH_3$ , mając powietrze wzbogacone w tlen, np., z aparatu Linde'go. Szybkość przepływu jest trudna do zdefiniowania. Właściwie gra rolę czas zetknięcia gazów z kontaktem w połączeniu z ilością miejsc czynnych. Np. nie jest wszystko jedno, czy przepływ jest 3 razy szybszy, a kontakt 3 razy dłuższy, czy na odwrót.

Trudno ogólnie wnikać w bieg reakcji, bo podlega ona działaniu za wielu czynników. Poza tym pomiary, zwłaszcza temperatury są tutaj bardzo zawodne: błędy sięgają wartości kilkuset stopni. Mają one tylko wartość względną, tj. ustalają, czy temperatura jest "normalna" dla danego kontaktu i aparatury. Temperaturę

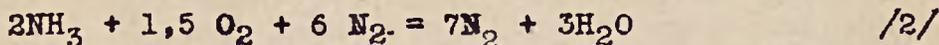
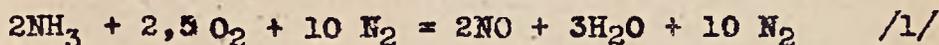
stosuje się w praktyce około 850°C. Odpowiedni do tej temperatury najdogodniejszy przepływ trzeba dobrać, Jest on dość duży, co jest dla nas korzystne.

**S t o s u n k i c i e p l n e.** Pascal oblicza, czy ciepło reakcji wystarczy na podtrzymanie temperatury 850°; okazuje się, że nie wystarcza przy 8% NH<sub>3</sub>. Trzeba zatem regenerować ciepło, lub podgrzewać kontakt, to ostatnie stosuje się tylko w małych aparatach, które silniej promieniują od dużych /większy stosunek powierzchni do objętości.

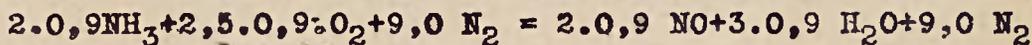
**S t ę ż e n i e NH<sub>3</sub> w g a z i e** pożądane jest największe, by mieć jak najbogatsze gazy w NO. Metoda Höchst dla zwiększenia procentu NH<sub>3</sub> stosowała dodawanie reszty powietrza potrzebnego na utlenienie NO na NO<sub>2</sub> dopiero po kontakcie, to jednak nie powiększało wiele procentu NO<sub>2</sub> przed absorpcją. Racjonalne jest wzbogacanie powietrza w tlen, co pozwala zwiększyć zawartość NH<sub>3</sub> i powiększa wydajność. Można też spalać NH<sub>3</sub> w tlenie z domieszką pary wodnej w celu obniżenia temperatury reakcji, a potem usuwać wodę przez oziębianie. Ten sposób stosują w Mościcach. Znając stężenie NH<sub>3</sub> w mieszance, wydajność reakcji, oraz % tlenu w gazach kominowych, można obliczyć % zawartości NO i O<sub>2</sub> w gazach poreakcyjnych, lub na odwrót: z % NO, O<sub>2</sub> i wydajności można obliczyć % NH<sub>3</sub> w mieszance.

**P r z y k ł a d 18.** Wydajność reakcji wynosi 90% /tj. 90% NH<sub>3</sub> utlenia się do NO, zaś 10% do N<sub>2</sub>/, obliczyć stężenie NH<sub>3</sub> w mieszance przed reakcją, zakładając, że gazy kominowe nie zawierają tlenu.

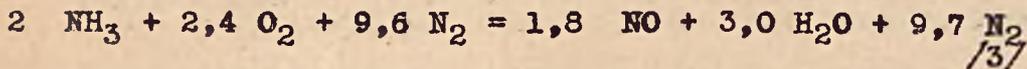
Przebieg reakcji da się wyrazić przy pomocy 2 równań zasadniczych:



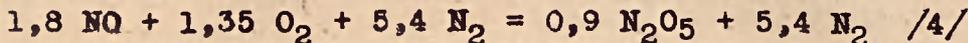
Wedle równania /1/ reaguje 0,9 amoniaku, wedle równania /2/ -0,1 amoniaku:



dodając otrzymamy:

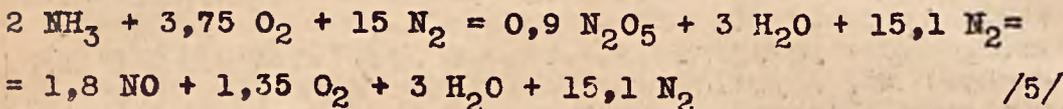


Poza tlenem koniecznym do utlenienia 2 NH<sub>3</sub> na 1,8 NO należy również dodać tlenu koniecznego do utlenienia 1,8 NO na HNO<sub>3</sub>, tj. na 0,9 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ilość tego tlenu w danym wypadku wynosi zgodnie z równaniem /4/. 1,35 O<sub>2</sub>:



zgodnie z założeniem, że gazy kominowe nie zawierają tlenu.

Równanie sumarycznej reakcji przybierze postać:



Ilość gazów przed reakcją: 2+3,75+15 = 20,75 moli

"	moli NH <sub>3</sub>	"	:	2	"	:	2
				2	. 100		
	% NH <sub>3</sub> :	-----		% = 9,6 %			
		20,75					

Ilość gazów po reakcji: 1,8+1,35+3+15,1 = 21,25 moli

Ilość moli NO: 1,8;

%	NO:	1,8	. 100	-----	%	= 8,5%
				21,25		

Gdyby gazy kominowe zawierały tlen, należało by obliczoną ilość jego wraz z czterokrotną ilością azotu wprowadzić do obu stron równania /5/. % tlenu odnosił by się wtedy do drugiej, środkowej części równania /5/, po odjęciu 0,9 mola zaabsorbowanego N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, oraz 3 moli skondensowanej wody, których już nie ma w gazach kominowych.

*Na* K o n t a k t y, Najczęściej stosuje się platynę,

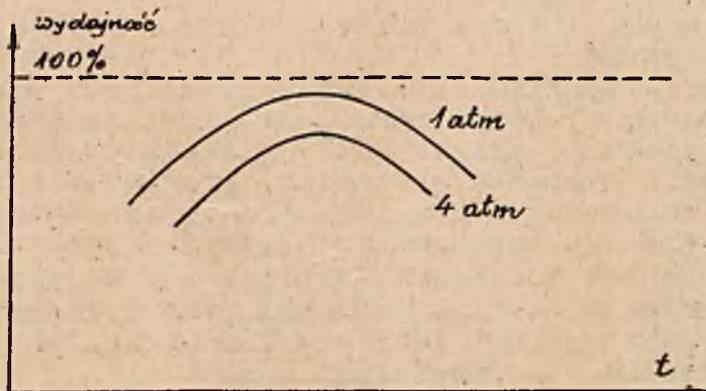
ale nie jako czerń, a siatkę lub drobno karbowaną zwinietą wstęgę. Powierzchnia nie może być za duża w stosunku do ilości platyny, gdyż NO rozłożyło by się na  $N_2$  i  $O_2$ . W temperaturze reakcji w stanie równowagi z  $N_2$  i  $O_2$  znajduje się tylko znikomy ułamek procentu NO, nawet nie dający się wykryć analitycznie.

Stosuje się też kontakty z  $Fe_2O_3$  z dodatkiem  $Bi_2O_3$  jako aktywatora, wydajności są w tym wypadku mniejsze.

Zanieczyszczenia kontaktów mają silny wpływ na ich działanie, np. mała domieszka palladu w platynie szkodzi, większa jest mniej szkodliwa. Żelazo silnie szkodzi, rozkłada bowiem NO na  $N_2$ . Czystość powierzchni też jest ważna: dotykanie ręką zatruwa platynę.

**T r u c i z n y**: HCN nie jest tu trucizną, spala się bowiem, jak  $NH_3$ , na NO. Nie opłacało by się go spalać, bo jest droższy od  $NH_3$ . Truciznami są zanieczyszczenia  $NH_3$ , otrzymywanego z cjanamidu, jak:  $H_2S$ ,  $C_2H_2$ ,  $PH_3$ ; najsilniej działa ostatni.

**Z m i a n y w k o n t a k c i e**: Z początku platyna jest gładka i mało aktywna, potem staje się szorstka, sprawność wzrasta, kontakt staje się kruchy, wreszcie rekrystalizuje, zatru a się i słabnie. Początkowo okres jest jakby "rozpędzaniem się" kontaktu.



Wpływ ciśnienia na reakcję

Rys. 195.

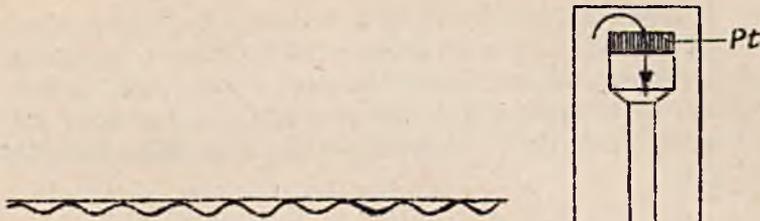
W p ł y w c i ś n i e n i a. Zwiększone ciśnienie zmniejsza wydajność /Rys.195/. Początkowo Fauser chciał prowadzić reakcję pod ciśnieniem ze względu na większe stężenie  $\text{NO}_2$  w gazach poreakcyjnych i łatwiejszą absorpcję, ale zaniechał tego w stosunku do samej reakcji kontaktowej, prowadząc tylko absorpcję pod ciśnieniem. Co prawda trudniej jest stężyć  $\text{NO}_2$  niż  $\text{NH}_3$  ze względu na działanie na metale, ale trudność tę przewyżczono stosując stale specjalne.

P r o d u k t y r e a k c j i. Produktami reakcji są:  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  /z powietrza/ i nadmiar  $\text{O}_2$ . Nie tworzy się na kontakcie  $\text{N}_2\text{O}_4$  ani  $\text{N}_2\text{O}_3$ , bo temperatura reakcji jest za wysoka; tworzą się one dopiero potem w niskich temperaturach. Dlatego błędna była praca Neumann a i Rose go, wiążąca sprawność kontaktu ze stosunkiem  $\text{N}_2\text{O}_3 : \text{N}_2\text{O}_5$  w gazach. Stosunek ten zależy od czasu utleniania się  $\text{NO}$  oziębionego.

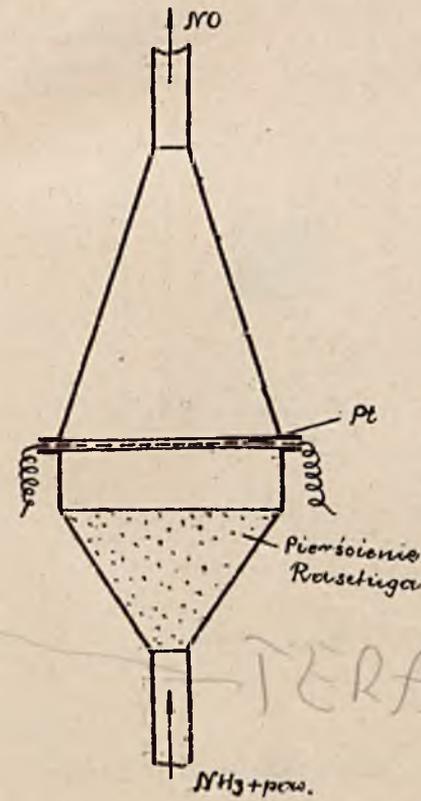
M e t o d a O s t w a l d a historycznie była pierwsza /1910/. Kontaktem jest wstęga platynowa 0,01 mm. grubości, gładka, zwinięta razem ze wstęgą karbowaną o 7000 kanalikach na 1 cm. bieżący. Szerokość wstęgi wynosiła 2 cm., znajdowała się ona w rozszerzeniu górnej części rury niklowej, osadzonej w rurze żelaznej. Rysunek 196 objaśnia działanie. Aparatura była mała, a zużycie platyny duże. Stosowano ją we Francji i w Belgii.

M e t o d a F r a n k a - C a r o /B a m a g/ obecnie panująca:  
W dawnym typie aparatu /Rys.197/ siatka była stale podgrzewana prądem elektrycznym. Ze względu na konstrukcję ogrzewacza siatka i aparat miały kształt prostokątny. Po zwiększeniu wymiarów aparatury ogrzewanie stało się zbędne i nowe aparaty /Rys.198/ nie są ogrzewane prądem, tylko dla zapoczątkowania reakcji rozgrzewa się siatkę płomieniem wodorowym. Stosuje się najwyżej 3 siatki, czwarta siatka nie reaguje przy normalnym przepływie. Warunki reakcji jak: szybkość przepływu i temperatura ustalane są doświadczalnie.

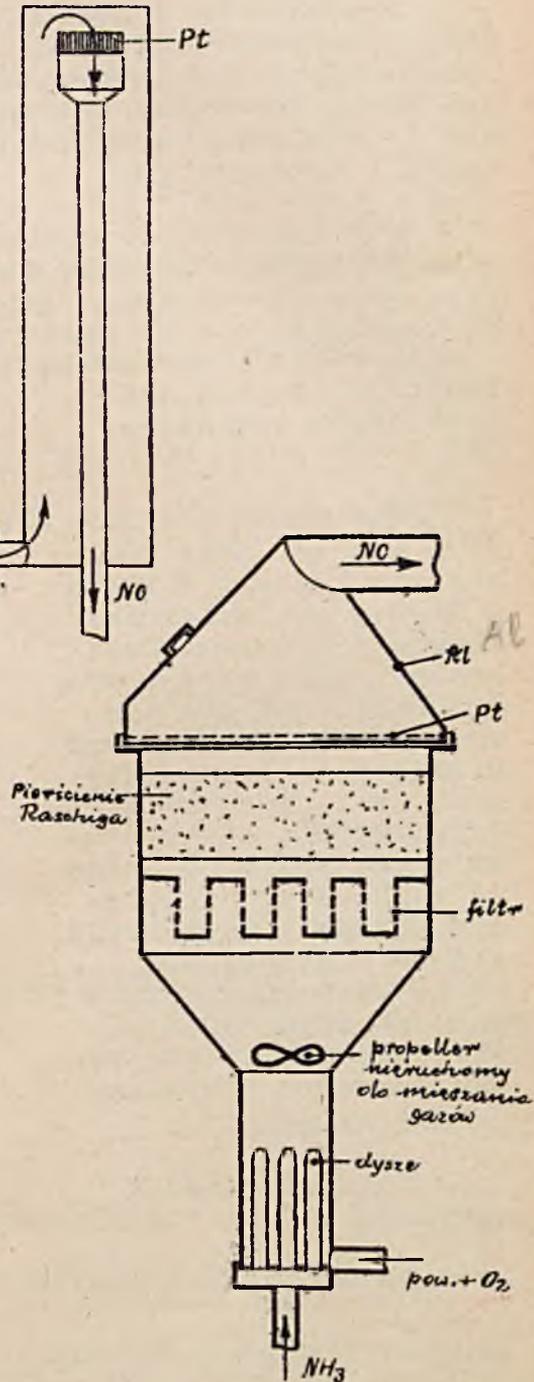
Dane, dotyczące siatek: grubość drutu 0,065 mm., ilość otworów: 3000/cm<sup>2</sup>, siatka bywa okrągła o średnicy 1 metra, lub prostokątna: 65x25 cm.



Rys. 196.



Rys. 197.



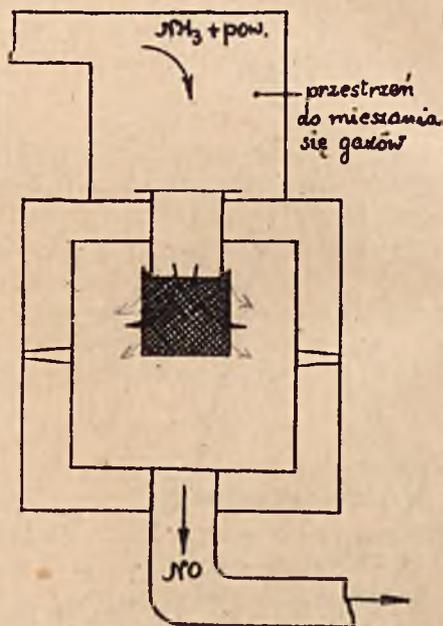
Rys. 198.

TERAZ

Procent  $\text{NH}_3$  w gazach wynosi ok. 9%, wydajność ok. 90%, temperatura ok. 900°. Często aparaty Frank a-Caro buduje się do zasilania komór ołowianych tlenkami azotu. Muszą one wtedy być zaopatrzone w wentyl jednostronnie działający, który zapobiega dostaniu się  $\text{SO}_2$  do kontaktu i zatruciu go.

Metoda amerykańska /Parsonsa/ /Rys.199/. Stosuje się cylinder z siatki platynowej; gazy przechodzą z góry w dół, a potem przez siatkę rozchodzą się na boki. Nie ma regeneracji ciepła, ciepło reakcji wystarcza do utrzymania temperatury. Izolację cieplną stanowią cegła ogniotrwała.

Metoda J.G. /Oppau/ /Rys.200/ stosuje kontakt z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; oba składniki strąca się razem. Taki kontakt daje gorsze wydajności, niż platynowy i trzeba go stosować w większej ilości, ale jest tani. Kontakt strącony wypraża się w piecu przez spalanie palnego gazu. Przy utlenianiu  $\text{NH}_3$  gazy regenerują ciepło i przechodzą przez kontakt z góry w dół, po czym chłodzą się, oddając ciepło kotłowi parowemu i wymiennikowi ciepła.



met. Parsonsa

Rys. 199.

Schematy fabryk znajdują się na końcu rozdziału.

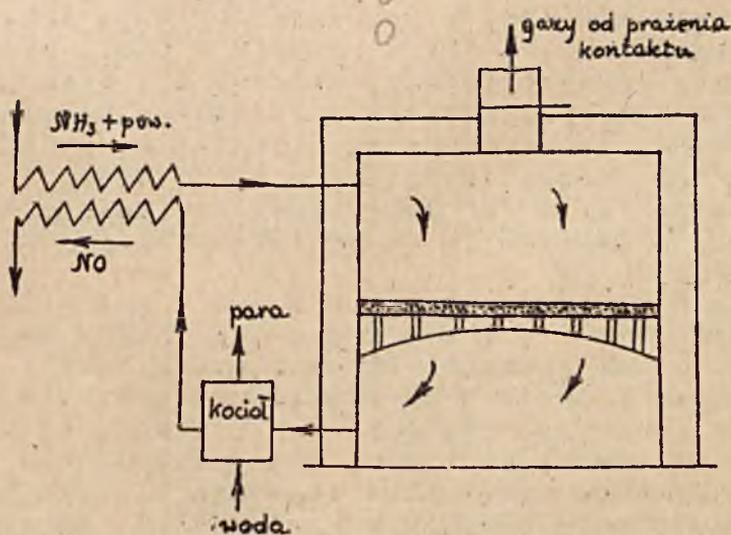
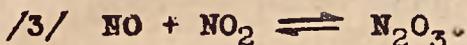
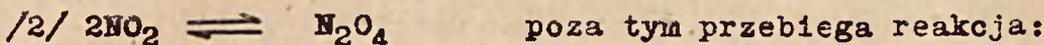
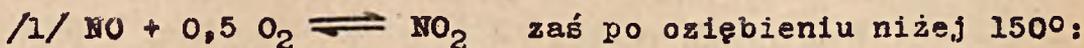
Przerób NO na kwas azotowy jest identyczny w metodzie

lukowej i utlenianiu  $\text{NH}_3$ , dlatego opisany będzie oddzielnie od nich. Ogólnie stosuje się utlenianie NO na wyższe tlenki / $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ / i absorpcję wodą, po-

wstaje wtedy kwas względnie słaby; moc jego zależy od stężenia tlenków w gazie. Próbowano też oddzielać tlenki azotu od reszty nieczynnych gazów przez wymrożenie, co jest niebezpieczne i przyczyniło się do katastrofalnych wybuchów /w fabryce "Nitrum"/.

R ó w n o w a g i   m i ę d z y   t l e n k a m i  
a   z   o   t   u. Zajmiemy się tylko tymi tlenkami, które grają rolę w wytwarzaniu  $\text{HNO}_3$ , a zatem:  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

Pierwszym produktem reakcji jest mieszanina  $\text{NO}$  z  $\text{N}_2$  i  $\text{O}_2$ . Następuje reakcja:

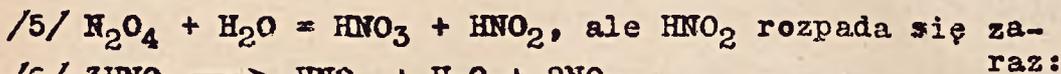
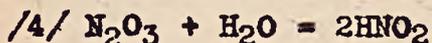


Rys. 200.

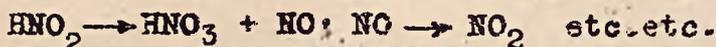
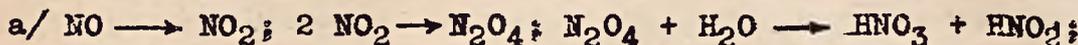
Mamy zatem w mieszaninie gazowej wszystkie 4 tlenki. Szybkości tych reakcyj są różne: reakcja /1/ ma ujemny współczynnik temperaturowy, co jest bardzo rzad-

kim zjawiskiem; reakcja /3/ przebiega z bardzo wielką szybkością, o ile  $N_2O_3$  zostaje absorbowany, w stanie równowagi natomiast ilość  $N_2O_3$  jest bardzo mała. Skład gazu ustala się po kontakcie, w niskiej temperaturze, a nie na kontakcie.

D z i a ł a n i e w o d y n a t l e n k i a z o t u: tylko  $N_2O_3$  i  $N_2O_4$  reagują z wodą:



Zatem absorpcja przebiegać może dwiema drogami:



W procesie /a/ dwie trzecie azotu przechodzi w  $HNO_3$ , a jedna trzecia w  $NO$ , w procesie /b/ dwie trzecie azotu przechodzi w  $NO$ , a jedna trzecia w  $HNO_3$ . Proces /a/ jest dla nas korzystniejszy, staramy się więc przeprowadzać  $NO$  w  $N_2O_4$  przez stosowanie dużego nadmiaru tlenu i obszernej przestrzeni do utleniania, by  $NO$  mógł przejść w  $N_2O_4$  przed zetknięciem się z wodą. Jak wynika z procesów /a/ i /b/  $HNO_3$  nigdy nie powstaje ilościowo od razu, a dopiero po całym cyklu kolejnych utlenień i absorpcji.

Prężność tlenków azotu nad  $HNO_3$ , a absorpcja. Każdy kwas azotowy posiada pewną prężność tlenków azotu. Jeśli ciśnienie cząstkowe tlenków jest większe od prężności ich nad kwasem, to absorpcja nastąpi, jeśli równe, to nie nastąpi, jeśli mniejsze, to tlenki będą przechodzić z kwasu do gazów. Dlatego maksymalne stężenie otrzymanego kwasu zależy od stężenia tlenków w gazach i od temperatury, oraz ciśnienia. Gazy z metody łukowej /do 3,5%  $NO$ / pozwalają otrzymywać kwas do 40%, z metody utleniania  $NH_3$  /do 9%  $NO$ / - kwas 50%.

Wpływ temperatury jest rozmaity, zależnie od stężenia. Do kwasów stężonych temperatura winna być jak najniższa, do rozcieńczonych nieco podwyższona. Idealnych warunków reakcji nie znamy, każda fabryka radzi

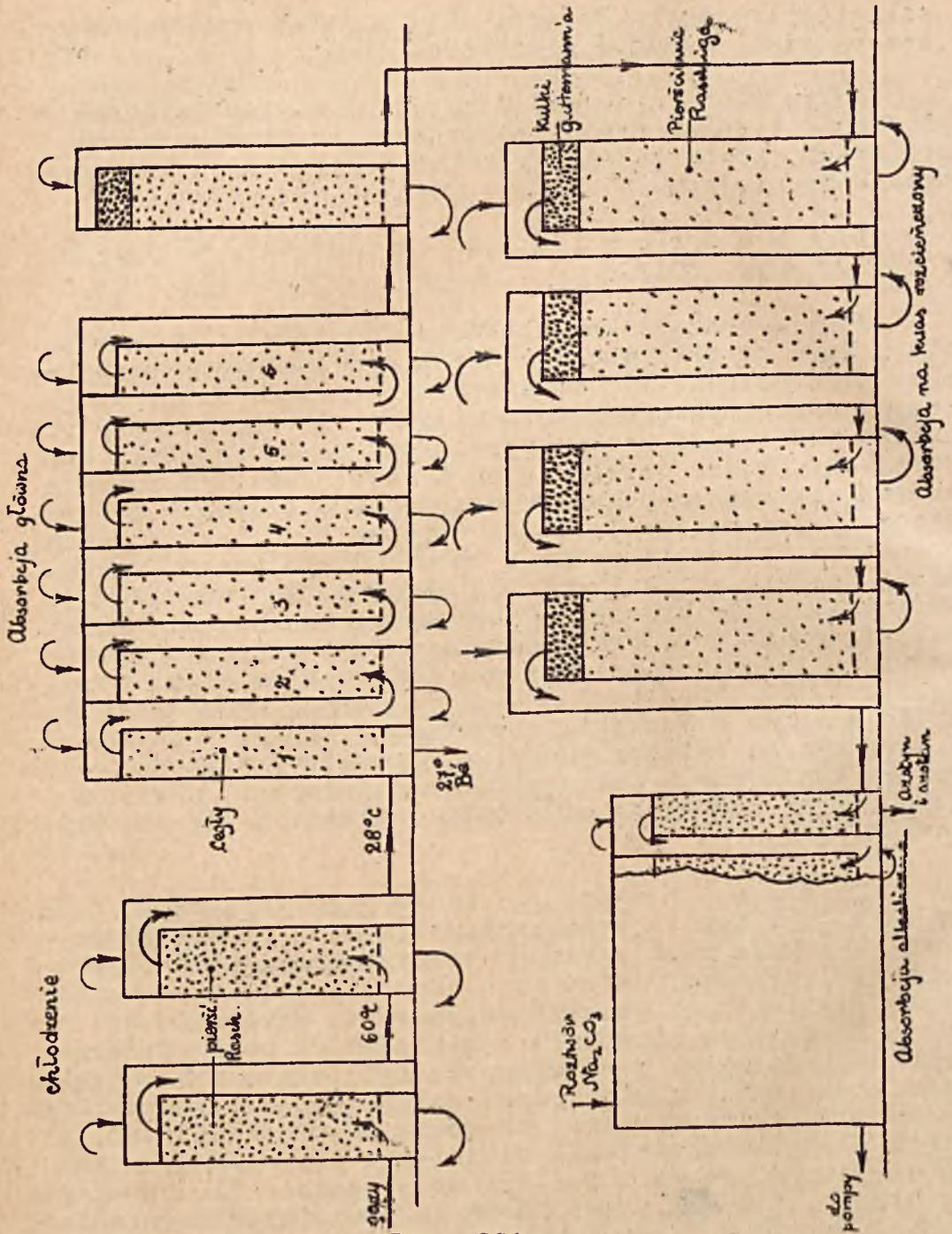
sobie empirycznie. Reakcje absorpcji są egzotermiczne, trzeba więc chłodzić aparaturę.

Wpływ ciśnienia jest korzystny, bowiem zwiększa ciśnienie tlenków azotu nad kwasem, przy niezminionej prężności, która zależy tylko od temperatury; kwas powstaje mocniejszy.

### I. A b s o r p c j a   w   w i e ż a c h / C h o r z ó w / /Rys. 201/.

Gazy z aparatu kontaktowego podgrzewają wodę w kotle i dążą na dwie wstępne wieże chłodzące zraszane kwasem. Kwas chłodzi się w węzownicy ze stali Krupp a, po czym przepompowuje z dołu na górę. Następnie gazy przechodzą przez dużą komorę wypełnioną cegłą; posiada ona przegrody, które dzielą ją na 6 oddziałów. Wypełnienie zrasza się kwasem pompowanym z jednego oddziału do drugiego. Potem następuje wieża wstępna i 4 wielkie wieże granitowe do rozcieńczonego kwasu wypełnione pierścieniami Raschig a i kulkami Guttmanna a. Na końcu systemu znajduje się komora podobna do pierwszej, ale mniejsza, zraszana roztowrem sody; powstaje azotyn i azotan sodu. Po zadaniu rozcieńczonym  $\text{HNO}_3$  uchodzi  $\text{N}_2\text{O}_3$  i powstaje  $\text{NaNO}_3$ . Aparaturę uzupełnia pompa, która ssie gazy do komina. W Norwegii absorbowano tlenki w  $\text{Ca}/\text{OH}/2$  i otrzymywano saletrę wapniową. Aparatury wieżowe są bardzo kosztowne i mało sprawnie działające, posiadają dużo miejsc martwych; gazy tylko utleniają się tym do reszty.

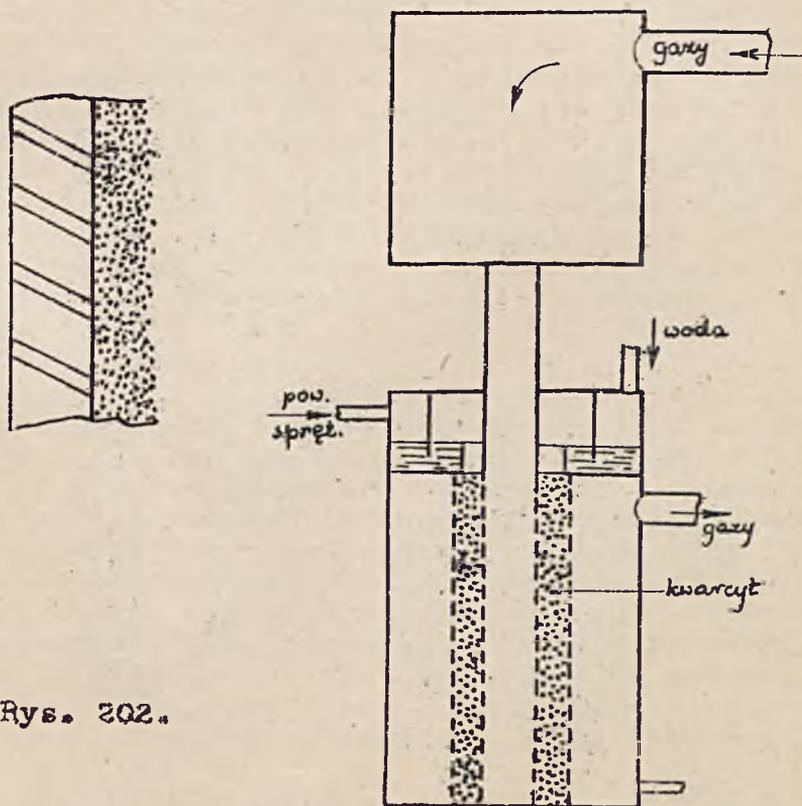
W i e ż e   M o ś c i c k i e g o /Rys. 203/. Główną ideą jest bardzo drobnoziarniste wypełnienie kwarcytowe, zraszane z góry kwasem przetłaczanym przez sprężone powietrze co pewien czas. Średnica ziarn kwarcytu wynosi około 2 mm. Początkowo zalewano okresowo całą wieżę kwasem, co odnawiało powierzchnię, potem przekonano się, że można zraszać przez cały czas. W Mościcach zasila się wieżę z góry przez obracające się koryto. Gazy wchodzą do wieży przez obszerną pustą przestrzeń, która służy do ułatwienia utleniania  $\text{NO}$  na  $\text{N}_2\text{O}_4$ ; w Mościcach tego nie ma i to jest wadą instalacji. Dalej gazy przeciskają się przez 30-to cm. warstwę wypełnienia o bardzo silnie rozwiniętej powierzchni, tutaj następuje absorpcja. System zawiera 7 do 9 takich wież. Otwory



Rys. 201.

w ścianach rur, między którymi znajduje się wypełnienie są skośne do dołu, aby ciecz nie wylewała się do pustych przestrzeni wieży. Wieże Mościckiego działają o wiele sprawniej niż absorpcja Chorzowska i wymiary aparatury są o wiele mniejsze.

II. System Fausera /absorpcja pod ciśnieniem/. Ze względów wyżej wymienionych, oraz ze względu na łatwiejsze a. rucie kontaktu gazem sprężonym /zwiększa się stężenie trucizn/



Rys. 202.

zarzucono utlenianie pod ciśnieniem, natomiast absorpcja pod ciśnieniem jest bardzo korzystna, gdyż zwiększa ciśnienie tlenków azotu w gazie, stężenie kwasu i umożli-

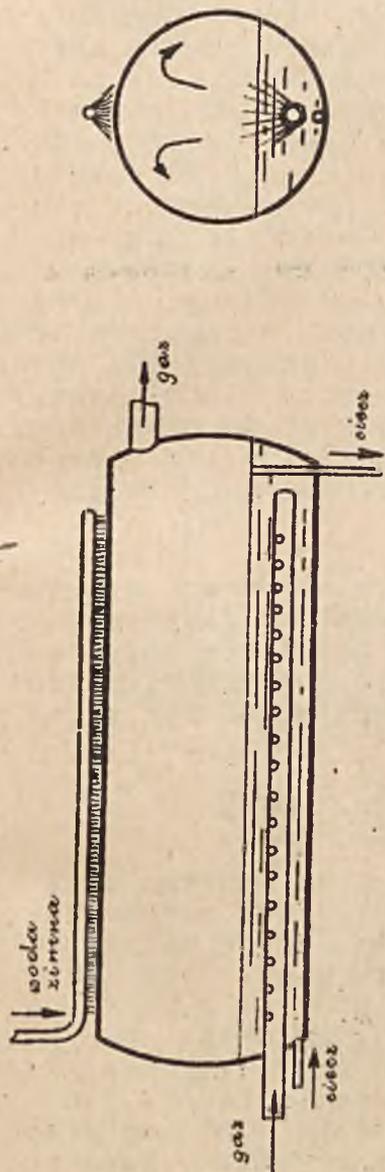
Techn.chem.nieorg. 23.

liwia szybsze utlenianie NO. Szybkość absorpcji wzrasta kilkakrotnie, ale też wzrasta ilość wydzielonego ciepła w jednostce czasu. Aparaty muszą być metalowe /dla zwiększenia przewodnictwa ciepła/ i chłodzone /Rys.203/. Schemat aparatury przedstawia rysunek 204: gazy gorące z pieca kontaktowego, lub dawniej z łukowego oddają część ciepła wodzie w kotle /1/, potem gazowi odlotowemu w wymienniku ciepła /2/ i dążą do chłodnicy /3/, gdzie kondensuje się woda i tworzy nieco  $\text{HNO}_3$ . Ciecz tę zebraną w zbiorniku /4/ przesyła się do środkowego aparatu absorpcyjnego. Gazy oziębiane idą do pompy /5/, która je spręża do 3 atm., a potem do wieży /6/, w której się kończy utlenianie NO, wreszcie do baterii składowej się z 6 aparatów absorpcyjnych /7/ ze stali specjalnej. Są one natryskiwane z zewnątrz wodą. Gaz wchodzi przez bełkotkę u dołu, rozpryskuje ciecz na ścianki: ciecz się chłodzi, gaz wiruje i również chłodzi się od ścianek. Aparaty tworzą kaskadę: gaz dąży szeregowo do góry, ciecz w dół; do górnego kotła dopływa woda, z dolnego uchodzi  $\text{HNO}_3$ . Gazy nieprzereagowane ogrzewają się w wymienniku ciepła /2/ od gazów świeżych i rozprężają w pompie, /5/ przez co regeneruje się ich energia. Ogrzanie pozwala wykorzystać więcej tej energii.

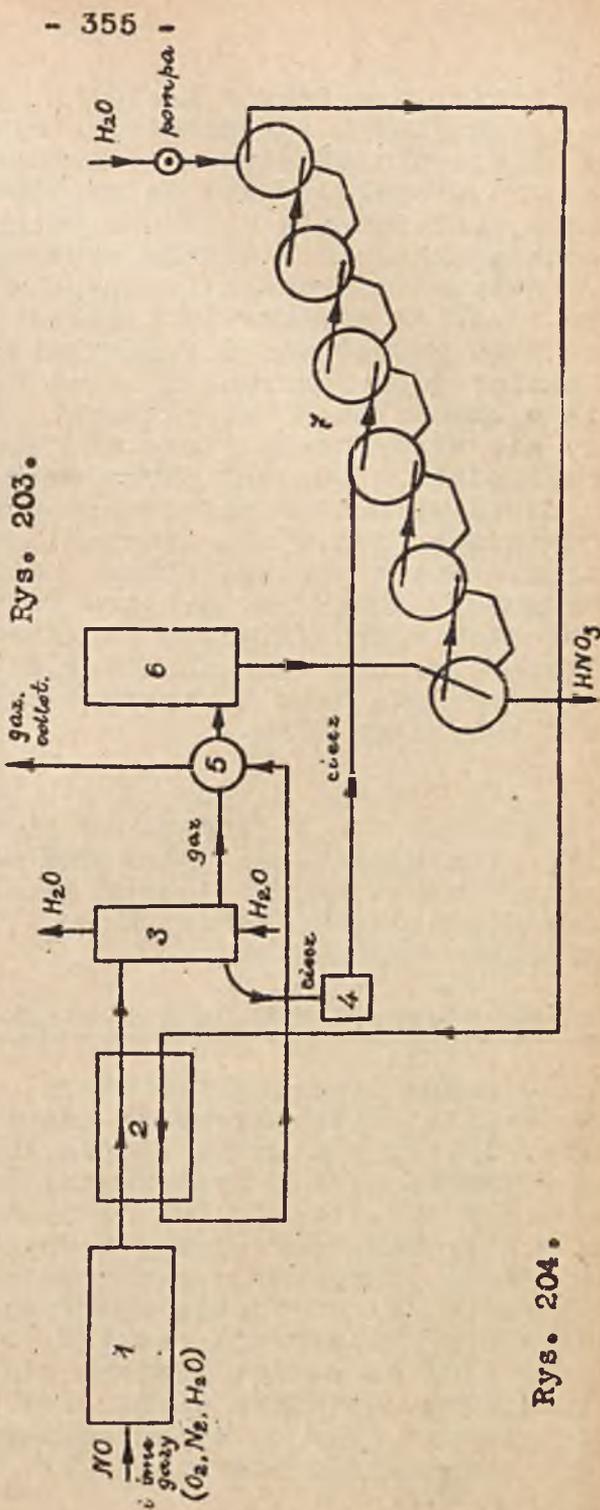
### III. W y m r a ż a n i e i a b s o r p c j a.

Próbowano wymrażać  $\text{N}_2\text{O}_4$  i przerabiać go na stęż.  $\text{HNO}_3$ . Jako środek oziębiający stosowano węglowodory /np. etan/. Mimo starań o szczelność dostawały się one do  $\text{N}_2\text{O}_4$  i powodowały tragiczne wybuchy. Chłodzenie powietrzem zawodzi, gdyż ma ono za małą "zawartość zimna". Metodę tę wznowił ostatnio Fauser /1932 rok/, stosując oziębianie ciekłym  $\text{NH}_3$ . Dalszy przerób  $\text{N}_2\text{O}_4$  był łatwy: w małych kamionkowych wieżach zraszanych wodą otrzymywano do 80%  $\text{HNO}_3$ , wobec 45 - 50% przy zwykłej absorpcji. Przez wpuśzczenie tlenków azotu do tego kwasu można nawet było otrzymać kwas 100%, odpadało przy tym stężanie  $\text{HNO}_3$ .

W Mościcach pracuje instalacja oparta na podobnej zasadzie. Stosuje się tam spalanie  $\text{NH}_3$  wobec tlenu a nie wobec powietrza. Gaz zawiera: ca 33%  $\text{NH}_3$  z dodatkiem pary wodnej w takiej ilości, aby temperatura na kontakcie /siatka platynowa/ wynosiła 800 - 900°C. Pod kontaktem umieszczona jest blacha dziurkowana, na której utrzymuje się warstwa wody; przez nią przerywa się



Rys. 203.



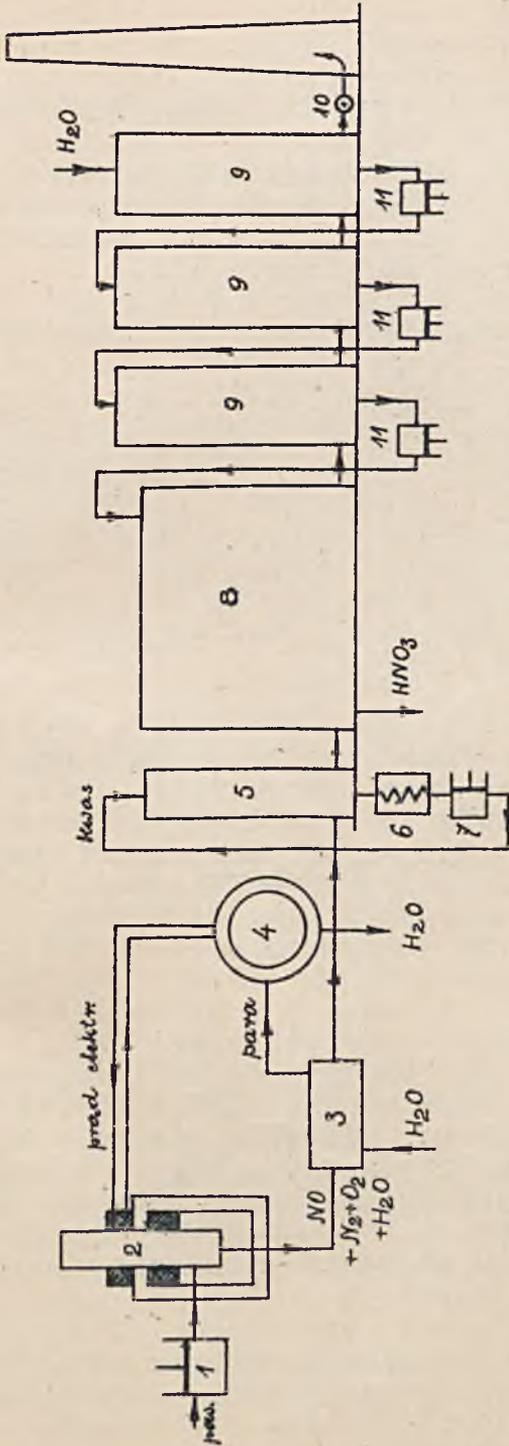
Rys. 204.

gaz przed dojściem do kontaktu. Z jednej strony zapobiega to eksplozji i z drugiej obniża temp. na kontakcie. Po utlenieniu mieszanina przechodzi przez kocioł parowy, gdzie ochładza się do ca 200°C, potem w dalszym ciągu ochładza się w chłodnicach t.zw. "huraganowych". Podczas chłodzenia trzeba stworzyć takie warunki, aby nie dopuścić do znaczniejszego utleniania NO, a co za tym idzie do utworzenia większej ilości kwasu azotowego. Gazy wychodzące z kondensatora w temp. powyżej 100° i zawierające jeszcze ca 1 mol H<sub>2</sub>O na 2 mole NO chłodzi się w chłodnicach natryskowych t.zw. "paryskich" i tworzy się wtedy pewna ilość 60% HNO<sub>3</sub>. Pozostałe gazy wymraża się i w postaci płynu wraz z 60% kw. azotowym z chłodnic wprowadza się do autoklawu, wyłożonego blachą aluminiową, gdzie pod ciśnieniem 50 atm. w temp. ca 70°C utlenia się i powstaje kwas o stężeniu powyżej 98% HNO<sub>3</sub>. Otrzymany kwas zawierający rozpuszczone tlenki azotu w wieżach z wypełnieniem "odgazowuje się" do zawartości ułamka procentu wolnych tlenków w kwasie. W ten sposób otrzymuje się kwas b. mocny bez stężania /w/g Przeglądu Chemicznego 37r./.

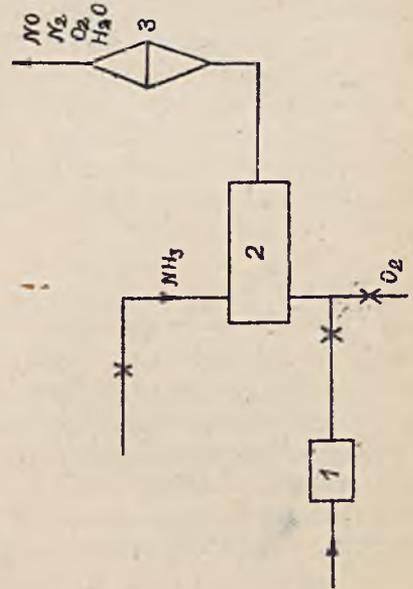
IV. U t l e n i a n i e NO w o b e c k a t a l i z a t o r ó w znajduje się obecnie w fazie studiów. Kontakty tutaj stosowane mają charakter zagęszczający substraty /I teoria działania kontaktów, patrz: kontaktowa metoda wyrobu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/, pracują nad tym zagadnieniem w Mościcach.

Schemat fabryki HNO<sub>3</sub> z powietrza /Rys. 205/:

/1/ - pompa tłocząca powietrze, /2/ piec łukowy, gazy idą zeń do kotła parowego, gdzie oddają swe ciepło wodzie /3/. Para z kotła zasila turbinę parową sprzęgniętą z prądnicą /4/, prąd z niej zasila piec. Gazy dążą do wieży chłodzącej, lub do systemu wież /5/. Cyrkuluje w niej kwas ochładzany w wężownicy ze stali specjalnej /6/ i pompowany z powrotem na górę przez pompę /7/. W komorze /8/ następuje absorpcja przeciwprądowa i w wieżach /9/ absorpcja resztek. Stąd gazy ssane są przez pompę /10/ do komina. Często stosowano jeszcze komorę alkaliczną. Ostatnia wieża jest zasilana wodą, którą się pompuje /11/ na wieże następne i potem na komory /8/. Konstrukcja aparatów: /5/, /8/, /9/ została opisa-



Rys. 205.



Schematy fabryk  
 $\text{HNO}_3$  syntetycznego.  
 Rys. 206.

na powyżej.

Schemat fabryki  $\text{HNO}_3$  z  $\text{NH}_3$  /Rys.206/: powietrze oczy-

szcza się od pyłu w filtrze /1/, miesza z  $\text{NH}_3$  i  $\text{O}_2$  w cylindrze /2/ i utlenia na platynie w aparacie kontaktowym /3/. Dalszy ciąg podany jest na schemacie absorpcji pod ciśnieniem /met. Fauser a/ na stronie 355.

Stężanie kwasu azotowego. Większość metod syntetycznych

dostarcza  $\text{HNO}_3$  rozcieńczony wodą /30-50%/, jeśli chcemy mieć kwas mocny, musimy go stężyć. Dawniej nie umiano tego robić, gdyż mieszanina  $\text{HNO}_3$  z  $\text{H}_2\text{O}$  jest azeotropowa i można dojść najwyżej do kwasu 69%. Podczas wojny "stężano" kwas rozcieńczony przez zobojętnienie go sodą, odparowanie i destylację z  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Pochłaniało to dużo energii i zużywało dużo materiałów. Normalnie takich metod w technologii nie stosuje się. Obecnie stężamy już  $\text{HNO}_3$  przez destylację z  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Z a s a d a m e t o d y:** Kwas 69% wrze w stałej temperaturze i skład cieczy jest taki sam, jak skład pary, co uniemożliwia dalsze oddzielanie wody. Jeśli do takiego kwasu dodać  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stęż. to zmniejszy on znacznie prężność pary  $\text{H}_2\text{O}$ , mało wpływając na prężność pary  $\text{HNO}_3$ . Przez to zmieni się skład pary /będzie w niej mniej  $\text{H}_2\text{O}$ / i nie będzie on już taki sam, jak skład cieczy; destylując tę mieszaninę otrzymamy stężony  $\text{HNO}_3$ .

**Z a g a d n i e n i a p r a k t y c z n e:** Korzystniej jest odpędzić wodę z rozcieńczonego  $\text{HNO}_3$  i stężyć dalej kwas 69%, niż od razu stężyć  $\text{HNO}_3$  rozcieńczony przy pomocy  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i potem stężyć  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; zużywa się na to mniej paliwa. Dlatego próbowano stężyć w 2 fazach: we wstępnej stężyć się rozcieńczony  $\text{HNO}_3$ . Trudność polegała na znalezieniu aparatury odpornej na rozc.  $\text{HNO}_3$  na gorąco. Pewne stopy żelaza z Ni i Cr /stałe specjalne/, oraz żelazokrzem mogą być tu stosowane, częściej jednak pracuje się tylko w jednej fazie.

Dostarczanie ciepła przy stężaniu odbywa się przez wprowadzanie do aparatury przegrzanej pary wodnej, co ma tę wadę, że  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rozcieńcza się nią niepotrzebnie.

Ogrzewanie powietrzem nie wystarcza, z powodu za małej zawartości cieplnej. Próbowano ogrzewać parą  $\text{HNO}_3$ , co jednak natrafiło na trudności w związku z materiałem aparatury. Mościcki robił próby wykorzystując zjawisko Leidenfrost a, polegające na tworzeniu się warstewki pary między cieczą, a stykającą się z nią rozgrzaną silnie blachą. Ta warstewka pary zabezpiecza ściankę od działania cieczy.

A p a r a t u r a. Do stężania wstępnego służy kolumna zasilana kwasem w części środkowej. Im niżej, tym więcej jest kwasu, im wyżej, tym więcej wody, uchodzi niemal sama woda. Przy stężaniu ostatecznym,  $\text{HNO}_3$  rozcieńczony miesza się z  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Gloverowym /80%/ i zrasza wypełnienie kwarcytowe kolumny z lawy Volvic. /Rys.207/. W dołu wpuszcza się parę przegrzaną i odprowadza rozcieńczony  $\text{H}_2\text{SO}_4$  do stężania w aparacie Kessler a.  $\text{HNO}_3$  ok. 96% jako para kondensuje się w węzownicy chłodzonej; ciecz spływa do zbiornika, opary przechodzą przez chłodnicę zwrotną, gdzie tracą resztki  $\text{HNO}_3$ . Próbowano prowadzić destylację w kotłach, a nie w kolumnach, lecz wyniki były gorsze.

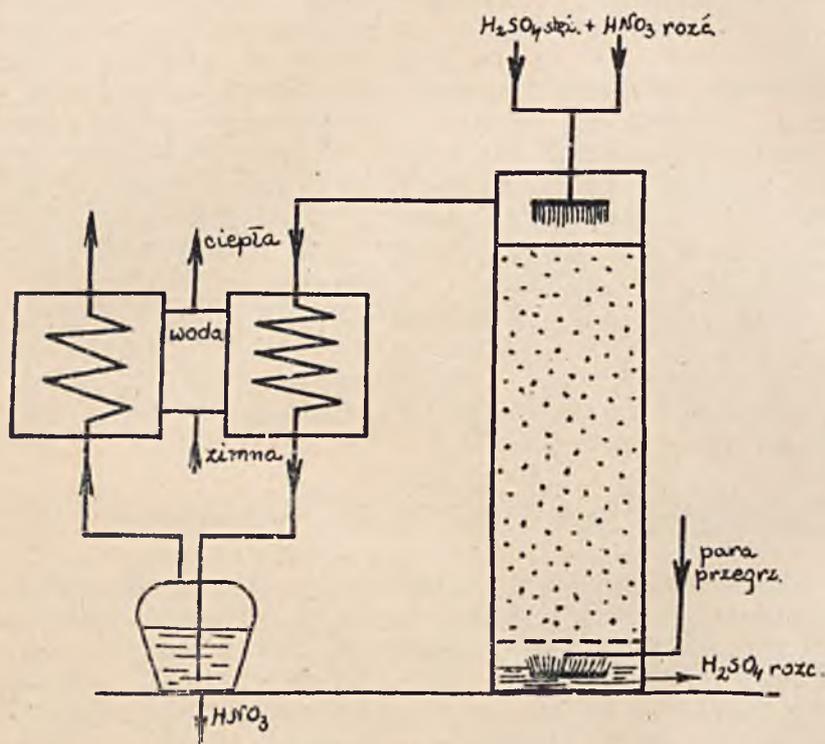
Denitryfikacja  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Od procesów nitracyjnych pozosta-

je dużo kwasu odpadowego zawierającego  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{HNO}_3$  / czasem do 20%/, oraz resztki związków organicznych, często wybuchowych. Słabsze kwasy można regenerować na wieży Glover a, o ile nie zawierają organicznych zanieczyszczeń, silniejsze i zanieczyszczone denitryfikuje się w sposób podobny do stężania  $\text{HNO}_3$ , przy pomocy pary wodnej.

Transport  $\text{HNO}_3$  i przechowanie stanowiły dawniej duże

trudności ze względu na materiał naczyń. Stosowano pulsometry, turylle etc. kamionkowe. Przesyłacze miały bardzo małą wydajność energii; obecnie znamy metale odporne na  $\text{HNO}_3$  i budujemy z nich pompy tłokowe i odśrodkowe, chłodnice etc. Do przewozu  $\text{HNO}_3$  stosuje się teraz kamionkę, oraz cysterny z glinu, wytrzymałego na zimno. Mieszanka nitrująca nie atakuje żeliwa, dlatego często się ją przewozi zamiast  $\text{HNO}_3$  w cysternach żeliwnych. Naczynia kamionkowe łatwo pękają i kwas rozlany zapala

substancje organiczne, jak drzewo, słomę etc. Stąd powstają niebezpieczne pożary, w czasie których wydzielają się nadzwyczaj silnie trujące tlenki azotu uniemożliwiając ratunek pod groźbą gwałtownej śmierci. Odtrutką jest mocny alkohol oraz mieszanina wody z  $\text{CHCl}_3$ .



Rys. 207.

Zastosowanie  $\text{HNO}_3$ . Kwas azotowy służy głównie do nitra-

cji w przemyśle organicznym, do wyrobu "nitro" gliceryny i "nitro" cellulozy, nitracji benzenu i toluenu, jako utleniacz, np.  $\text{As}_2\text{O}_3$ , do wyrobu błękitu berlińskiego, syntezy kamfory, kwasu szczawowego w przemyśle metalowym, grafice, jako czynnik nagryzający metale; do wyrobu azotanów /syntetyczna saletra,  $\text{AgNO}_3$  etc./.

## Porównanie kosztów metod syntetycznych zw. azotu.

Koszt całkowity produkcji składa się z kosztu surowców i kosztów energii. Z surowców powietrze nic nie kosztuje, więc główną pozycję stanowi koszt węgla. Węgiel służyć może jako reagent / do wyrobu gazu wodnego, do cjanamidu/, lub jako dostarczyciel energii. Dlatego liczby, wyrażające zużycie węgla i energii elektrycznej na 1 kg. azotu nie są porównywalne ze sobą. Dla orientacji mogą służyć liczby następujące: Metoda Fausera, stosująca wodór elektrolityczny do syntezy  $\text{NH}_3$  zużywa około 17 KWG na 1 kg. azotu w kwasie azotowym, metoda Łukowa zużywa do tego samego celu około 65 KWG, wyrób cjanamidu wapnia około 14 KWG. W tym ostatnim wypadku dochodzą jeszcze koszty elektrod, wapna oraz zamiany  $\text{NH}_3$  na  $\text{HNO}_3$ , tak że w rezultacie metoda cjanamidowa okazuje się droższa od syntezy bezpośredniej. Synteza  $\text{NH}_3$  z gazu wodnego lub koksowniczego zużywa mało energii elektrycznej /np. do pompowania, podgrzewania etc./, zaś paliwo stosuje głównie do wyrobu gazu wodnego lub koksowniczego. Zużycie całkowite paliwa na 1 kg. azotu w  $\text{NH}_3$  wynosi około 5 kg. w porównaniu do 17 kg. przy wyrobie z cjanamidu. Widać tu znaczną wyższość metody syntezy z wodoru i azotu nad syntezą z cjanamidu.

## NAWOZY SZTUCZNE.

### Literatura:

- F.Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie,  
1930;  
Düngemittel: 4,24; Harnstoff: 6,104;  
Kaliindustrie: 6,315; Natriumverbindungen: 8,70; Phosphate: 8,381; Phosphor: 8,359 Phosphorsäure: 8,376.
- R. v.Grueber: Die Superphosphatfabrikation.  
C.Hermann: Fortschritte in der Kaliindustrie;  
W.Michelis: Die Kaliohsalze.

## Uwagi ogólne.

P o t r z e b a   s t o s o w a n i a. W miarę wzrostu zaludnienia świata wzrasta zapotrzebowanie żywności, należy więc podnosić jej produkcję, choć tereny rozporządzalne nie wzrastają. Intensywna uprawa zabiera glebie szczególnie wiele K, P, N i Ca i z biegiem czasu wyjaławia ją. Inne pierwiastki wyczerpują się wolniej i tylko wyjątkowo należy je dostarczać glebie. Zajmował się już tym zagadnieniem Liebig. Nadmiar nawozu może być niekorzystny i nadawać niepożądany kierunek rozwoju roślinie, np. może dawać zbyt wybujałą łodygę, a zbyt mało nasienia.

D o b ó r   n a w o z u jest sprawą bardzo skomplikowaną, zależy bowiem od wielu czynników, np. chemicznych, fizycznych, kalkulacyjnych, stanu kulturalnego ludności, warunków klimatycznych i rodzaju gleby.

Czynniki chemiczne: W nawożeniu główną rolę odgrywają jony. Nawóz zawierać musi zawsze kation i anion. Dobór drugiego jonu jest decydujący dla wartości nawozu. Nie każdy jon się nadaje. Wielką rolę odgrywa szybkość działania zależna głównie od katalizatorów.

Czynniki fizyczne: Są one najważniejsze. Jako nawóz może służyć ciało, które daje się dobrze rozsiewać i przechowywać, zatem ujemnymi cechami są: rozpływanie się, twardnienie, kurzenie, wybuchowość etc. Nawet bardzo wartościowe nawozy i ciekawe metody syntetyczne mogą zawieść z braku odpowiednich własności fizycznych produktu. Nawóz powinien być sypkim i suchym proszkiem, dającym się rozsiewać przez siewnik.

Czynniki kalkulacyjne też grają decydującą rolę. Nawóz musi być tani, nawet lepszy nawóz nie wyprze gorszego, jeśli nie jest tańszy od niego. Surowce używane do wyrobu nawozów /np.  $H_2SO_4$ / i metody fabrykacji muszą być bardzo tanie. Aby nawozy nowe mogły konkurować z dawnymi, trzeba opracować tanie metody syntetyczne /np. synteza  $NH_3$ /.

Czynniki społeczne: gra wielką rolę stan kultury ludności rolniczej, tj. konsumentów i ich uprzedzenia; nie pomaga tu nawet usilna propaganda. Najważniejszym

czynnikiem zawsze pozostaje cena, a nie dobroć.

Czynniki zależne od gleby: Istnieje prawo minimum: o wydajności gleby decyduje zawartość składnika najuboższego. To prawo daje nam wskazówkę orientacyjną co do stosunku doprowadzanych pierwiastków, trzeba jednak ściślej znać skład gleby i jej rozłożenie. Grają tu rolę czynniki klimatyczne w połączeniu z geologicznymi, np. ilość i rodzaj opadów, podłoże, stopień wymywania soli etc. Do tego powinno stosować się rozpuszczalność soli nawozowych w wodzie.

R o d z a j e n a w o z ó w: substancje nawozowe zależnie od tego, jaki pierwiastek dostarczają, można podzielić na kilka grup:

- 1/ Nawozy azotowe, np. saletra,  $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$ , azotniak.
- 2/ Nawozy fosforowe, np. superfosfat, tomasówka.
- 3/ Nawozy potasowe, np. kainit, sole potasowe wzbogacane w KCl.
- 4/ Nawozy mieszane: mieszaniny trzech poprzednich.

Opis szczegółowy znajduje się na końcu rozdziału.

Związki azotu. Dawniej otrzymywano je głównie z saletry chilijskiej oraz z azotu węgla kamiennego, dziś otrzymuje się syntetycznie.

Saletra chilijska występuje w bardzo suchej i mało zaludnionej części Chile w 5 warstwach, z których trzecia /Caliche/ jest najważniejsza /ok. 34%  $\text{NaNO}_3$ /, potem druga /Costra ok. 14%/. Najważniejszymi zanieczyszczeniami są:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ , sole K i  $\text{SiO}_2$ ; pewną rolę grają:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  /przy otrzymywaniu  $\text{J}_2$ / i  $\text{KClO}_4$ . Ten ostatni jest szkodliwy dla roślin.

S t a r e m e t o d y r a f i n a c j i: Rozsadzano pokłady, sortowano sól ręcznie, rozpuszczano na gorąco /ok. 150°/, sączono i krystalizowano przez

ozębienie. Duże trudności sprawiało oddzielanie zawieszin iłu zanieczyszczających roztwórow i utrudniających sączenie. Saletra taka zawierała 94%  $\text{NaNO}_3$ , poza tym:  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KJO}_3$  i  $\text{KClO}_4$ . Przez dalszą krystalizację, co było kosztowne, otrzymywano saletrę rafinowaną ok. 99,5%  $\text{NaNO}_3$  ze śladami  $\text{NaCl}$  i  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Wskutek konkurencji produktów syntetycznych oczyszczanie doznało ulepszeń.

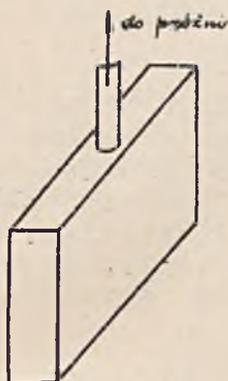
**N o w a m e t o d a r a f i n a c j i G u g g e n h e i m'a:** pokłady eksploatuje się przez rozszadanie, rozbijanie ręczne i sortowanie. Sole poddaje się ługowaniu przeciwprądowemu /jak w metodzie Shanks'a/ w temperaturze o wiele niższej, niż dawniej, a mianowicie około 35°C; ił zanieczyszcza roztwór w stopniu o wiele mniejszym. Ciecz poddaje się klarowaniu /odpowiednia była by do tego celu aparatura Dorr'a/ i sączeniu na cedzidłach Moor'a. Składają się one z ram w postaci skrzynek /Rys.208/, obciążonych sukniem. Wnętrze skrzynki łączy się z pompą ssącą, skrzynkę umieszcza się w naczyniu z roztworem. W celu przemycia można przenieść skrzynki do czystej wody. Krystalizacja roztworu następuje przy sztucznym oziębianiu około 5°. Komplikacje wprowadza tworzenie się soli podwójnej:  $\text{NaNO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , która, jako tródnorozpuszczalna, strąca się. W wyższych temperaturach sól ta nie jest trwała i dlatego w dawnej metodzie ługowania nie grała roli. Niektóre domieszki, np. sole  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{K}$  rozkładają wyżej wspomnianą sól, tworząc inne, trwalsze sole podwójne. Obecność  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ma również wpływ na tworzenie się szlamu. Wydajność nowej metody jest wyższa niż dawnej /ok. 90% wobec 55%/, daje ona także produkt bardziej czysty i lepiej konkurujący z saletrą syntetyczną.

Saletra sodowa syntetyczna / $\text{NaNO}_3$ / różni się od natu-

ralnej brakiem zanieczyszczeń, z których jedne są niekorzystne / $\text{KClO}_4$ /, a inne mają odgrywać korzystną rolę /katalityczną?/ w nawożeniu. Jest hygroskopijna, nie nadaje się do wyrobu prochu czarnego /do tego celu używa się  $\text{KNO}_3$ /, lecz jeszcze bardziej hygroskopijna jest saletra wapniowa:  $\text{Ca}/\text{NO}_3/2$ .

**O t r z y m y w a n i e:** stosuje się absorpcję alkaliczną na końcu systemu absorpcyjnego  $\text{HNO}_3$ . Roztwór

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  cyrkuluje przez absorber komorowy, powstaje  $\text{NaNO}_2$  i  $\text{NaNO}_3$ . Roztwór w innej wieży miesza się z  $\text{HNO}_3$  i przepuszcza powietrze. Tworzy się  $\text{NaNO}_3$  i  $\text{NO}$  z azoty-  
nu;  $\text{NO}$  wraca do absorpcji. Roztwór  $\text{NaNO}_3$  odparowuje się  
w wyparce wielodziałowej i suszy w suszarce obrotowej  
/patrz instalacja Kalaus'a, str. 367/.



Rys. 208.

$\text{NaNO}_2$  otrzymywać można: 1/z sale-

try ogrzewanej ze środkiem redu-  
kującym, np. grafitem lub oło-  
wem, albo 2/ przez absorpcję  
alkaliczną tlenków azotu. Sposób /1/  
rzadko się stosuje.

Powstaje przy nim bardzo czysta  
glejta / $\text{PbO}$ /. Sposób /2/ opiera  
się na reakcji  $\text{NO}$  z  $\text{NO}_2$ :

$\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$ . Gdy pochła-  
niać  $\text{N}_2\text{O}_3$ , np. w ługu, to ciągle  
się on tworzy z  $\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$ , prę-  
dziej niż  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Dlatego ługi re-  
agują z  $\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$ , dając azotyn  
z małą ilością azotanów, które  
oddziela się drogą krystalizacji.

Saletra potasowa  $\text{KNO}_3$  nie jest hygroskopijna, ale droż-  
sza od  $\text{NaNO}_3$ .

O t r z y m y w a n i e:  $\text{NaNO}_3 + \text{KCl} = \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$ .

Korzystamy z różnic rozpuszczalności w różnych temperatu-  
rach:  $\text{KNO}_3$  znacznie zwiększa rozpuszczalność na gorąco,  
 $\text{NaCl}$  niemal wcale. Do gorącego nasyconego roztworu  $\text{NaCl}$   
wprowadza się  $\text{KCl}$  i  $\text{NaNO}_3$ . Z powodu przekroczenia iloczynu  
rozpuszczalności / $\text{Na}^+ / \text{Cl}^-$ / strąca się  $\text{NaCl}$ , po odsą-  
czeniu i oziębieniu wykrystalizowuje  $\text{KNO}_3$  i nieco  $\text{NaCl}$ ;  
 $\text{NaNO}_3$  nie wypada, bo stężenie jonów / $\text{Na}^+$ / jest małe.  
Oczyszczyć można  $\text{KNO}_3$  przez przekrystalizowanie. Ług od  
fabrykacji wraca z powrotem.

Saletra wapniowa  $\text{Ca/NO}_3/2$ . Próbowano wytwarzać ją analo-  
gicznie do saletry syntetycznej, tj. przez absorpcję

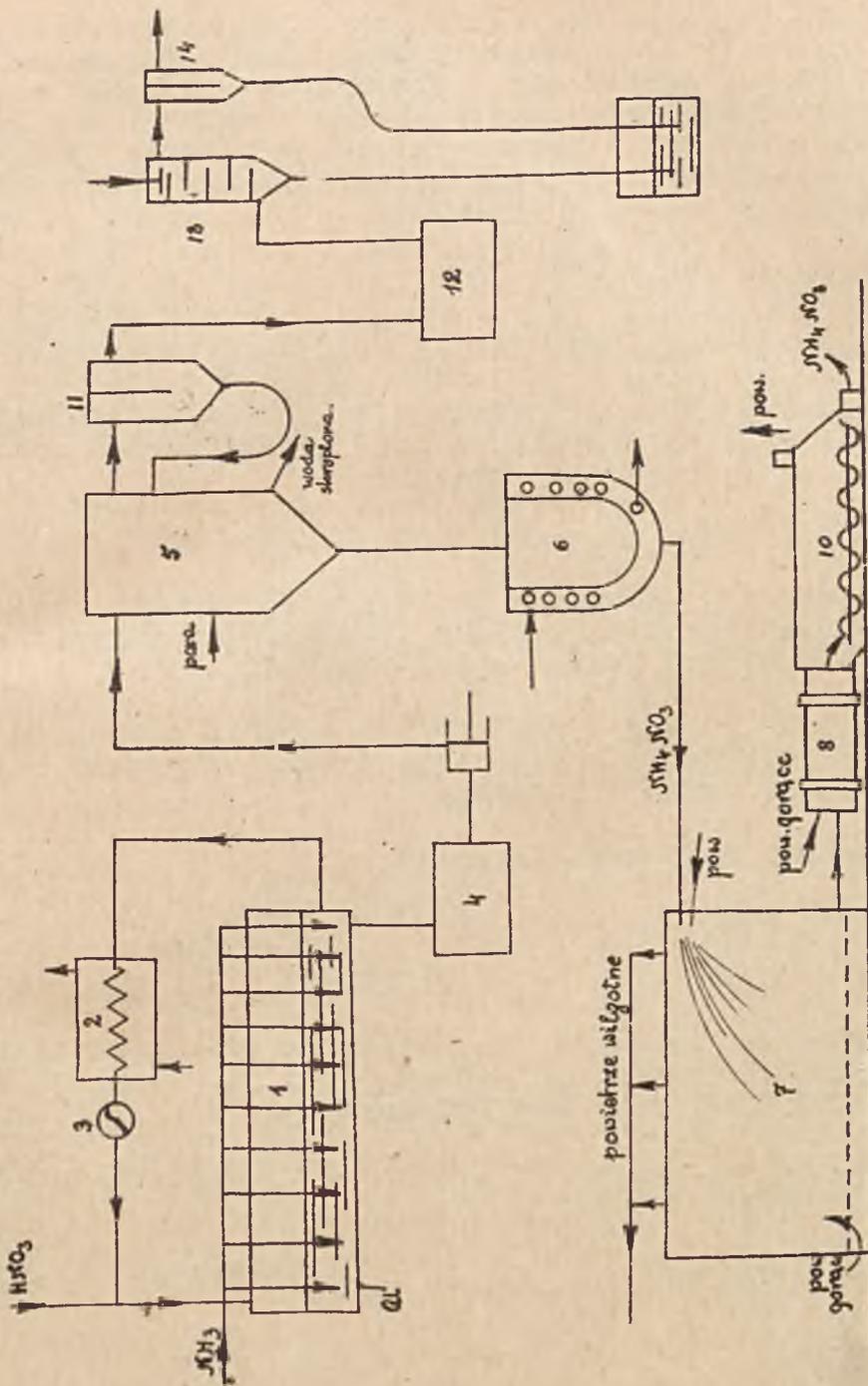
NO i NO<sub>2</sub> w mleku wapiennym. Trudno tutaj pozbyć się azotynu, więc zobojętnia się CaCO<sub>3</sub> rozcieńczonym syntetycznym HNO<sub>3</sub>. Krystalizacja przy odparowywaniu roztworu jest bardzo trudna, roztwory silnie się przechładzają, trzeba je "zaszczepiać". Dodatek NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ułatwia krystalizację /J.G./. Zawartość azotu w saletrze wapniowej jest wyższą, niż teoretyczna, zawiera ona bowiem kilka % NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Produkt jest silnie hygroskopijny; próbowano usunąć tę własność przez dodatek CaO, ale to mało pomagało i obniżało zawartość azotu.

Granulowanie. Breja krystaliczna idzie do wysokich, wież okrągłych o dużej średnicy, z obracającym się dnem. U dołu wdmuchuje się powietrze oziębione do -10°. Roztwór ścieka kroplami ze szczytu wieży w przeciwnym kierunku do zimnego powietrza, przy czym następuje krystalizacja i utworzenie twardych kulek trudno się rozpluwających. Ta nowa saletra daje się dobrze rozsiewać, wytwarzając ją Mościce.

Azotan amonu: NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> jest jednym z głównych produktów

utleniania NH<sub>3</sub>. Sam nie nadaje się na nawóz, bo jest zbyt silnie hygroskopijny i wybuchowy. Używany bywa jako bezpieczny materiał wybuchowy w kopalniach. Do celów nawozowych stosuje się w mieszaninach.

O t r z y m y w a n i e   m e t o d ą   K a l a u s ' a /Rys.209/. Gazowy NH<sub>3</sub> wprowadza się przez bełkotkę /1/ do roztworu NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, do którego dopływa stale HNO<sub>3</sub>, tu zachodzi zobojętnianie. Ciecz po oziębieniu w chłodnicy /2/, przez pompę /3/ wraca do absorbera, mieszając się ze świeżym HNO<sub>3</sub>. Część cieczy zawierająca NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> i resztę NH<sub>3</sub> przechodzi do zbiornika /4/, stąd tłoczona jest do wyparki /5/, gdzie się steża. Steżona ciecz odparowuje się do 10% H<sub>2</sub>O w aparacie Frederking a /6/ /opis szczegółowy przy elektrolitycznym otrzymywaniu NaOH/ i jako breja przechodzi do obszernej komory /7/, do której wdmuchuje ją powietrze. U dołu wdmuchiwane jest również gorące powietrze. Azotan amonu traci ok. 7% H<sub>2</sub>O i opada jako proszek na dno, skąd zabiera go podnośnik i przenosi do obrotowej suszarki /8/ z ogrzewaniem przy pomocy kaloryfera. Suchy produkt zabiera ślimak /10/. NH<sub>3</sub> i para z wyparki przez łapacz /11/



Rys. 209.

dąży do zbiornika na  $\text{NH}_3$  /12/. Gazy dążą przez skraplacz /13/ i łapacz /14/ do pompy; w **Moscicach** odparowywanie roztworu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  odbywa się w obszernych mieszalnikach, do których ponad powierzchnię cieczy wdmuchuje się gorące powietrze. Ciecz przechodzi przez baterię tych aparatów, w ostatnim jest już suchy proszek, który wysypuje się przez otwory w dnie.

Siarczan amonu  $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$ .

O otrzymywaniu  $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$  z węgla kamiennego patrz wyżej.

$\text{NH}_4/2\text{SO}_4$  z gipsu jest tańszy, zwłaszcza tam, gdzie jest mało węgla, a dużo gipsu. Metoda oparta jest na reakcji podwójnej wymiany:



Komplikację wprowadza tworzenie się trudno rozpuszczalnej soli podwójnej:  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{NH}_4/2\text{SO}_4$  /syngenit/; sól ta rozpada się jednak wobec  $\text{NH}_4/2\text{CO}_3$ .

Podstawy fizyko-chemiczne reakcji. Reakcja przebiega dzięki mniejszej rozpuszczalności  $\text{CaCO}_3$  niż  $\text{CaSO}_4$ :

Iloczynny rozpuszczalności:

$$\begin{aligned} L_1 &= \text{Ca}^{++} / \text{SO}_4^{--} / & \frac{L_1}{L_2} &= \frac{\text{SO}_4^{--}}{\text{CO}_3^{--}} = 4800 = K \\ L_2 &= \text{Ca}^{++} / \text{CO}_3^{--} / \end{aligned}$$

pod założeniem, że część rozpuszczalna jest zdysocjowana w 100%. Założenie to dla  $\text{CaCO}_3$  jest bardzo bliskie prawdy, dla  $\text{CaSO}_4$  poprawka będzie niewielka.

Wyda j n o ś ć r e a k c j i: Stężenia przed reakcją są sobie równe

Oznaczamy je przez:

Stężenia po reakcji:

$$a \begin{cases} c_{\text{NH}_4} \\ c_{\text{CO}_3} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} c_{\text{NH}_4} &= a \\ c_{\text{SO}_4} &= x \end{aligned}$$

$C_{Ca^{++}}$

$C'_{Ca^{++}}$  ok. 0

$C_{SO_4^{--}}$

$C'_{CO_3^{--}} = y$

$NH_4^+$  nie strąca się i jego stężenie się nie zmienia /= $a$ /, stężenia wszystkich pozostałych jonów zmieniają się. Wobec nadmiaru  $CO_3^{--}$  stężenia  $Ca^{++}$  praktycznie = 0. Stężenie  $CO_3^{--}$  po reakcji jest wywołane nadmiarem  $/NH_4/2CO_3$  i oznaczam je przez  $y$ . Stężenie  $SO_4^{--}$  jest mniejsze od stężenia  $NH_4^+$ , bo część  $NH_4^+$  odpowiada  $CO_3^{--}$ , z nadmiaru  $/NH_4/2CO_3$ . Oznaczamy je przez  $x$ . Stężenie  $NH_4^+$  odpowiada sumie stężeń  $SO_4^{--}$  i  $CO_3^{--}$  wobec braku  $Ca^{++}$ . zatem  $a = x + y$ .

Wydaźnością nazywamy stosunek:

$$\varphi = \frac{C'_{/NH_4/2SO_4}}{C'_{/NH_4/2CO_3}} = \frac{C'_{SO_4^{--}}}{C_{NH_4^+}} = \frac{x}{a}$$

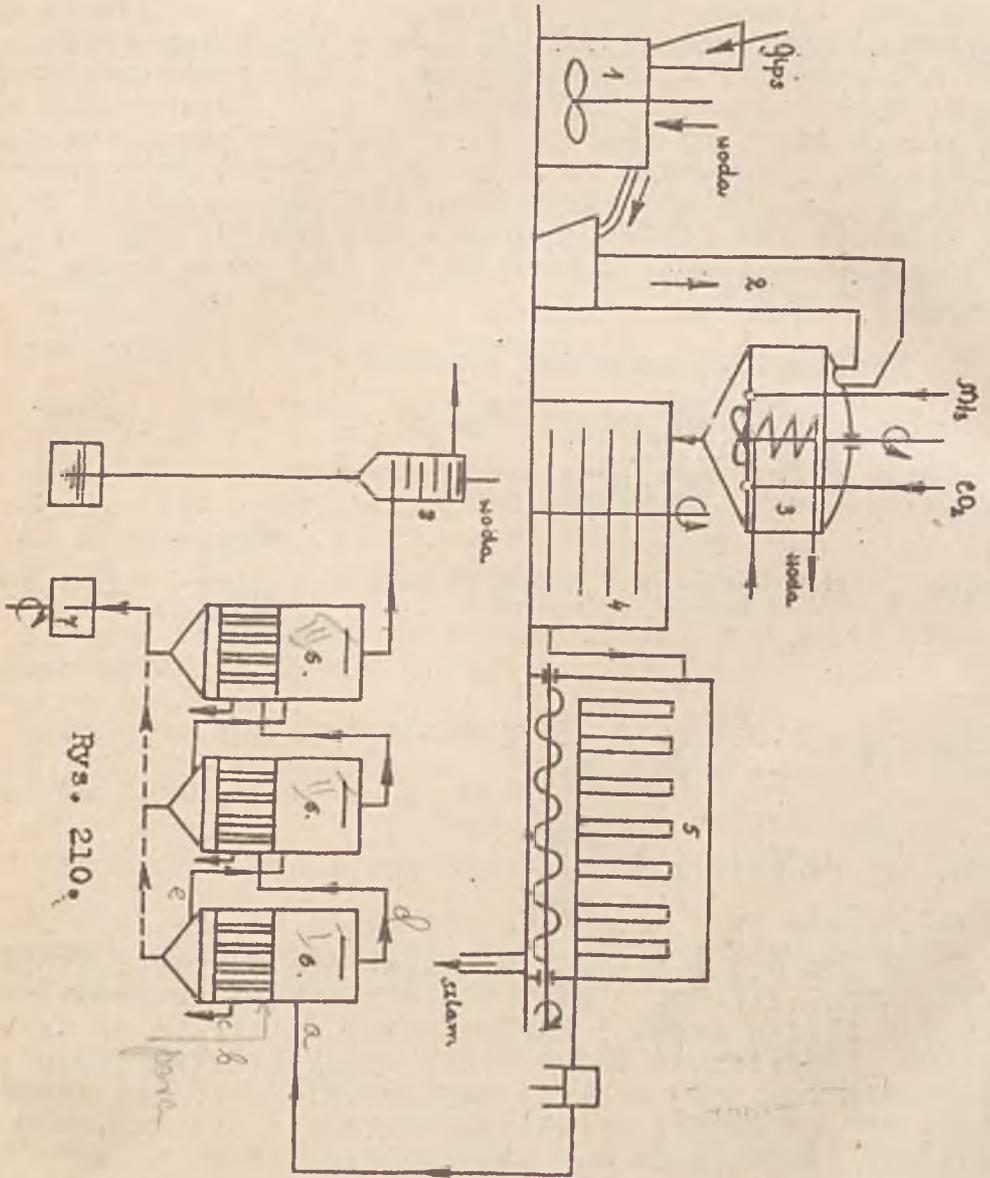
albo  $\varphi = \frac{x}{x+y}$ ; jednocześnie  $K = \frac{C_{SO_4^{--}}}{C_{CO_3^{--}}} = \frac{x}{y}$ ;  $x=Ky$ ;

Stąd:  $\varphi = \frac{Ky}{Ky+y} = \frac{K}{K+1}$ .

Dla tej reakcji  $\varphi = \frac{4800}{4801} = \text{ok. } 1$

**K o m p l i k a c j e.** Używa się w praktyce nie  $/NH_4/2CO_3$ , ale  $CO_2$  i  $NH_3$ , z których może powstać też kwaśny węglan amonu i karbaminian; zależy to od temperatur. Podwyższone temperatury sprzyjają tworzeniu się karbaminianu. Dla reakcji najdogodniejsza jest temperatura  $40^\circ$ . Trudność sprawiało tworzenie się kamienia kotłowego  $/CaSO_4$  z  $CaCO_3/$  zatykającego rury.

**A p a r a t u r a** J.G. /Rys. 210/. Gips miele się we młynie kulowym i po zmieszaniu z wodą na ciasto /1/ dostaje się przez podnośnik /2/ do mieszalnika /3/,  
Techn.chem.nieorg.

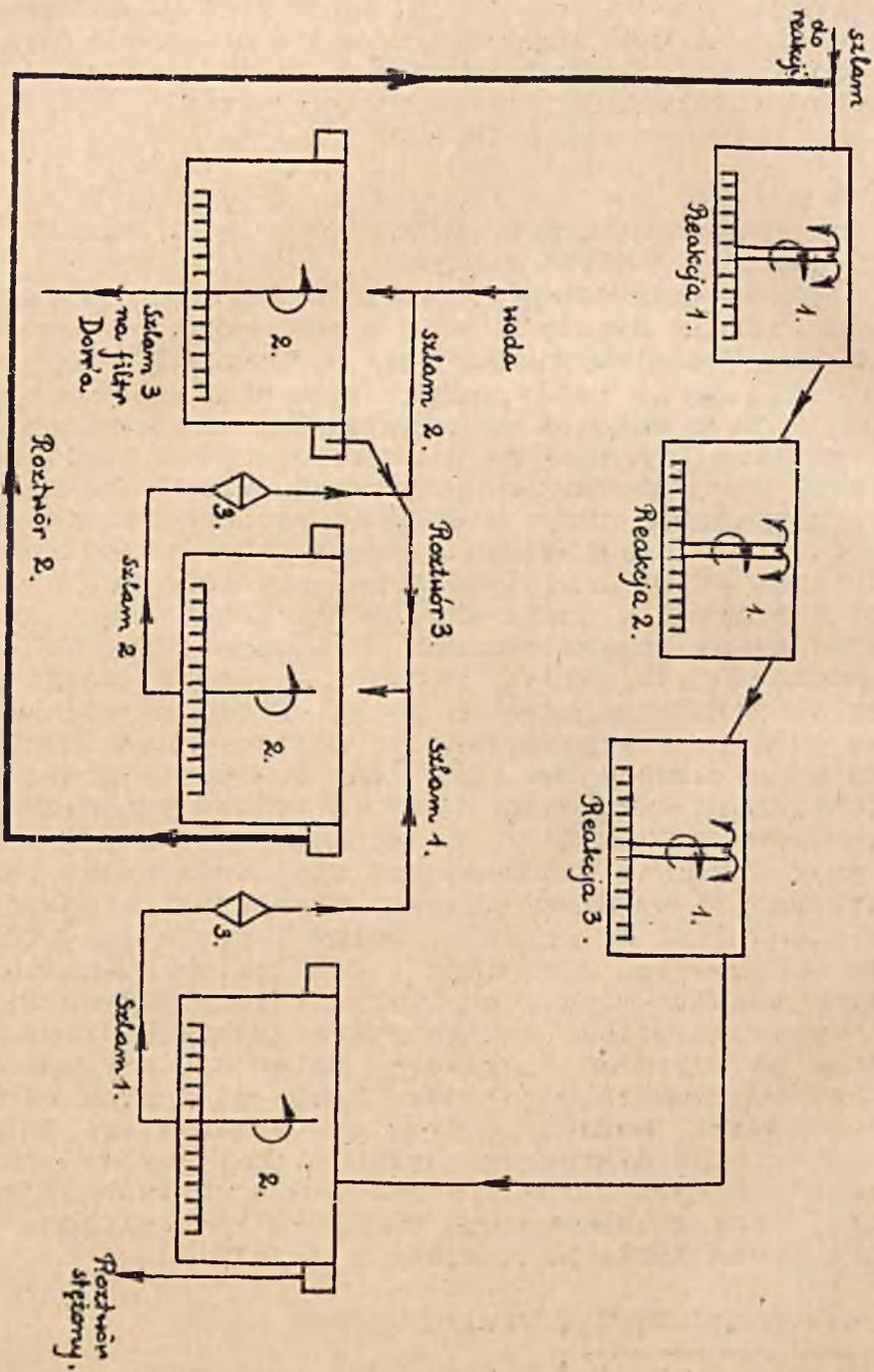


gdzie nasycy się  $\text{NH}_3$  i  $\text{CO}_2$ , po czym przechodzi do kotła reakcyjnego /4/, gdzie w ciągu dłuższego czasu przebiega reakcja. Ciasto przechodzi do filtra próżniowego Moor a /5/, ślimak wygarnia osad  $\text{CaCO}_3$ . Ciecz pompowana jest do wyparki wielodziałowej z dnami stożkowymi /6/. Sól wykrystalizowana przechodzi na wirówkę /7/. Na końcu systemu znajduje się skraplacz /8/.

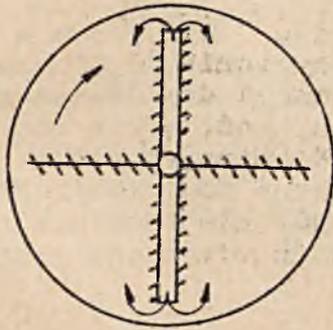
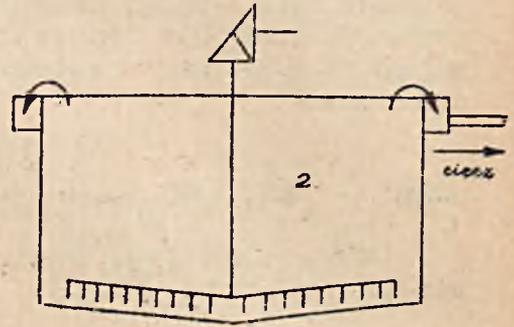
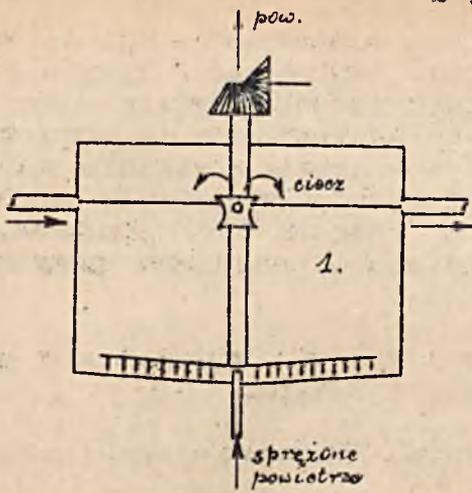
Reakcja ciągła /syst. Dorr / jest najracjonalniejsza. Odnosi się to do wszelkich reakcji cieczy z ciałem stałym.

Schemat aparatury /Rys.211/. Jeśli chodzi o prowadzenie reakcji między cieczą a zawiesziną, to szlam wprowadza się do mieszalnika Dorr a /Rys.212/, na rys.211 punkt /1/. Są to kotły zaopatrzone w mieszadło wykonujące 2 do 6 obrotów na minutę. Wał mieszadła jest pusty wewnątrz i przepływa przez niego strumień tłoczonych powietrza, który powoduje cyrkulację szlamu. Szlam wylewa się u góry przez otwór w wale do rynienkowatych ramion górnego mieszadła i wraca do kotła. Takich kotłów daje się kilka, szlam przepływa przez nie kolejno. Do dekantacji i wymywania osadu wodą służą dekantatory przeciwaprądowe zwane zagęszczaczami /Eindicker, Rys.213/, na schemacie:/2/, tj. kotły o dużej średnicy /do 65 m./, przez które płynie szlam w jedną stronę, a woda w drugą. Szlam zostaje przepompowany do następnych zbiorników przez pompy membranowe /3/. Mamy tu typowy przeciwaprąd. Ostatni szlam wyługowany dąży do filtra próżniowego obrotowego Dorr a /Rys.214/, na schemacie punkt /4/. Składa się on z 2 bębnow obracających się, wewnętrzny jest dziurkowany i wyłożony sukna. Przestrzeń między bębnami podzielona jest na sektory. Dolne łączą się z próżnią, górne na przemian z próżnią i ciśnieniem. Ciecz u dołu wessana zostaje między cylindry, u góry odsysa się resztki i wreszcie dzięki ruchom sukna /wskutek działania ciśnienia na przemian z próżnią/ szlam opada w dół do rynny, skąd odprowadza go ślimak. Można go spryskiwać wodą dla przemycia. Roztwór z drugiego dekantatora skierowany zostaje nie do pierwszego dekantatora, gdyż w ten sposób nastąpiło by szkodliwe rozcieńczanie roztworu w tym naczyniu, lecz do pierwszego naczynia reakcyjnego, co uwydatnia gruba linia na schemacie /Rys.211/.

Chlorek amonu  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Otrzymywanie:

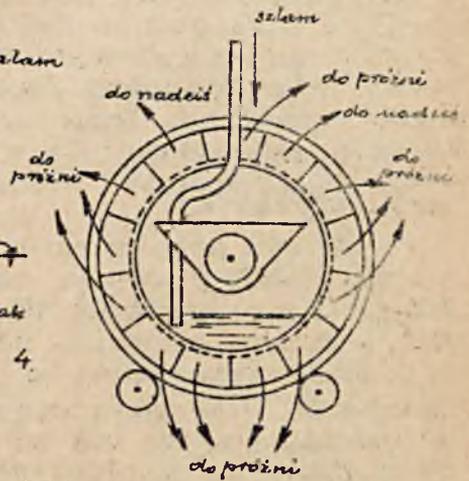
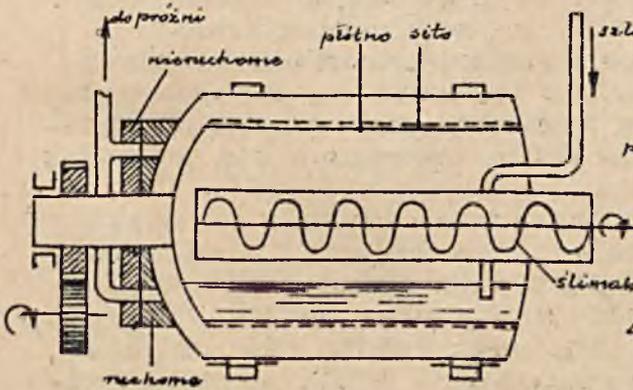


Rys. 211.



Rys. 213.

Rys. 212.



Rys. 214.

1/ Z  $\text{NH}_3$  i  $\text{HCl}$ , np. przez wpuszczanie  $\text{HCl}$  do wody gazowej, lub z obu gazów. Lepiej użyć ciepło na wypędzenie  $\text{NH}_3$  z roztworu, niż na odparowanie wody z roztworu  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Są to sposoby analogiczne do otrzymania  $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$  met. Fauser a - przez mieszanie wilgotnych  $\text{NH}_3$  i  $\text{HCl}$ , przy czym wydzielone ciepło reakcji podnosi znacznie temperaturę. Powyżej  $120^\circ$  odparowuje woda. Ciepło pary regeneruje się i podgrzewa gazy nadchodzące.

2/ Przez podwójną wymianę:  
 $2\text{NaCl} + \text{NH}_4/2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ .

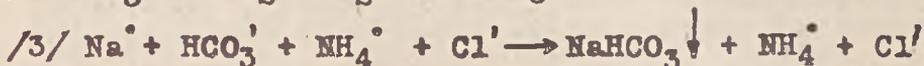
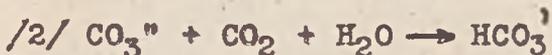
Ta metoda jest ważniejsza. Najważniejszą jest metoda ostatnia /BASF/.

3/ Zmodyfikowana metoda Solvaya polega na wykorzystaniu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zamiast regenerowania go na  $\text{NH}_3$ . Do reakcji doprowadza się ciągle świeży amoniak. Otrzymaną sodę używa się do wyrobu saletry syntetycznej.  $\text{NH}_3$  otrzymuje się syntetycznie, a  $\text{CO}_2$  jako odpadek przy fabrykacji  $\text{NH}_3$  /wmywany wodą po konwersji/.  $\text{CO}_2$  nie kosztuje nic,  $\text{NH}_3$  jest bardzo tani, soda z nich otrzymana jest również bardzo tania.

Aparatura BASF różni się od Solvay'owskiej tym, że wszystkie reagenty doprowadza się razem do kotłów z chłodnicami /nie ma oddzielnych naczyń do karbonizacji/. Oddzielanie  $\text{NaHCO}_3$  od żugu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  odbywa się na filtrach obrotowych Olivier'a /próżnia wewnątrz, sukno zewnątrz bębna /lub Dorr'a /próżnia z zewnątrz, sukno wewnątrz/. Inne metody sączenia są przestarzałe. Roztwór odparowuje się w wyparce, gazy wracają do procesu.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zawiera nieco  $\text{NaCl}$ , oczyszcza się go przez krystalizację.

Metoda stosowana w Chorzowie: roztwór po odsączeniu  $\text{NaHCO}_3$  zawiera dużo jonów  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$  a mało  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ . Chcąc wytrącić  $\text{NH}_4\text{Cl}$  trzeba dodać jonów  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$  i silnie oziębic. Dodaje się więc  $\text{NaCl}$  i  $\text{NH}_4/2\text{CO}_3$  w ilości równoważnej wytrąconemu  $\text{NaHCO}_3$ . Po oziębieniu do  $0^\circ$  iloczyn rozpuszczalności  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zostaje przekroczony, strąca się on i po odfiltrowaniu roztwór jest gotów do dalszej reakcji, bo zawiera dużo jonów  $\text{Na}^+$  i  $\text{CO}_3^{2-}$ . Po wprowadzeniu  $\text{CO}_2$  jon  $\text{CO}_3^{2-}$  przechodzi

w jon  $\text{HCO}_3'$ , przekracza się iloczyn rozpuszczalności  $\text{NaHCO}_3$ , strąca się zatem kwaśny węgiel Na. Cykl jest zamknięty:



Nie ma żadnych odpadków i regeneracji.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oczyszcza się od  $\text{NaCl}$  przez sublimację,  $\text{NaHCO}_3$  zamienia się na  $\text{NaNO}_3$ . Przy sublimacji  $\text{NH}_4\text{Cl}$  w naczyniu żelaznym z pokrywą ołowianą unikamy przegrzania, by nie destylowały organiczne zanieczyszczenia.

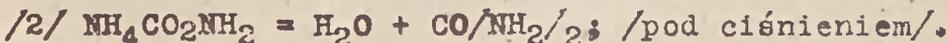
Węgiel amonu  $/ \text{NH}_4/2\text{CO}_3$  wytwarza się z  $\text{NH}_3$  i  $\text{CO}_2$  w ru-

rze ogrzanej do  $200^\circ$  /jak w gazowni warszawskiej/. Unikamy w ten sposób tworzenia się karbaminianu amonu. Używa się jako proszek do pieczenia ciasta.

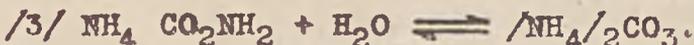
### Mocznik.

1/ Z c j a n a m i d u /patrz wyżej/.

2/ Z k a r b a m i n i a n u a m o n u: synteza przebiega wedle wzorów:



Zbyt duża ilość wody szkodzi, gdyż przebiegnie reakcja:



Dawniej mieszano  $\text{NH}_3$  i  $\text{CO}_2$  w roztworach, obecnie w komorach z rurami chłodzącymi. Przemiana na mocznik odbywa się pod ciśnieniem, by nie tworzył się węgiel amonu. Aparaty są periodyczne, obecnie także ciągłe.

Zastosowanie mocznika: jako nawóz mieszany, np.

z  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , którego hygroskopijność zmniejsza.

Związki fosforu. W rolnictwie stosowano do niedawna

tylko superfosfat, tomasówkę i mączkę kostną, obecnie przyjmują się też i nawozy bardziej przetworzone, np. nitrofos, superfosfat podwójny i mieszanki. Tomasówki mniej się używa, gdyż produkcja jej jest mniejsza, niż dawniej.

Superfosfat jest mieszaniną głównie  $\text{CaH}_4/\text{PO}_4/2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

z  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , powstającą przez działanie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na zmielone fosforyty.

**S u r o w c e:** Są nimi fosforyty występujące głównie na Florydzie, wyspach Oceanu Spokojnego i w Afryce północnej.

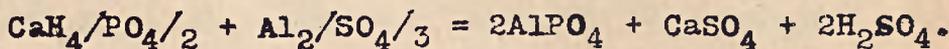
Fosforyty krajowe występują nad Dniestrem /Horo- denka, Niezwiska/, koło Buczacza i w Kieleckim /fosfo- ryty rachowskie/, wartość fosforytów zależy od zawar- tości  $\text{P}_2\text{O}_5$ . W fosforytach zagranicznych dochodzi ona do 39% /Ocean Spokojny/, przeciętnie wynosi od 25 do 38%. Fosforyty polskie z nad Dniestru zawierają ok. 28%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , rachowskie ok. 18%, buczackie ok. 11%. Są one ubogie i występują w małej ilości, zabierają dużo  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bo mają dużą zawartość  $\text{CaCO}_3$ . Według prof. Vorbrodt'a /Kraków/ mielone fosforyty rachowskie posiadają  $\text{P}_2\text{O}_5$  łatwiej roz- puszczalny, niż fosforyty inne. Próbowano rozsiewać je bezpośrednio, działają jednak powoli i dlatego wyniki dawały późno. Rolnik woli nawozy szybciej działające, choć droższe. Stosują się do sporządzania mieszanek /p. "Nitrofos"/.

Zanieczyszczenia i ich rola:

$\text{CaCO}_3$  zabiera  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i powiększa ilość balastu, ja- kim jest  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{CaF}_2$  wydziela podczas reakcji z  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fluorowódor szkodliwy dla ludzi. Ten HF wykorzystuje się jako pro- dukt uboczny.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tworzą z  $\text{H}_2\text{SO}_4$  siarczany, a te reagują z  $\text{CaH}_4/\text{PO}_4/2$ :



Ta reakcja powoduje przejście części  $\text{P}_2\text{O}_5$  ze stanu rozpuszczalnego do stanu nierozpuszczalnego  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{FePO}_4$ , co zmniejsza wartość nawozową. Jest to t.zw. "cofanie się", zachodzące po pewnym czasie.

$\text{SiO}_2$  reaguje z  $\text{HF}$ , dając  $\text{SiF}_4$ , a potem  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ .

$\text{H}_2\text{O}$  wprowadza pewne komplikacje przy mieleniu w młynach wahadłowych i kulowych /sita zatykają się/.

R e a k c j e c h e m i c z n e :

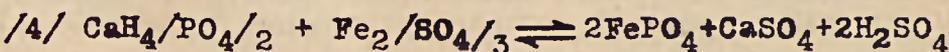


Jest to reakcja główna zachodząca w 2 fazach:



Reakcje te mogą nie dobiegać do końca, co zależy od składu materiału, stężenia kwasu i ilości jego, oraz od czasu i mieszania. Produkt reakcji występuje w postaci  $\text{P}_2\text{O}_5$  rozpuszczalnego w wodzie jako  $\text{CaH}_4/\text{PO}_4/2$ , zależy nam na jak największym jego procencie; gips jest balastem.

C o f a n i e s i ę powodują sole Al i Fe:



tj. część  $\text{P}_2\text{O}_5$  staje się nierozpuszczalna w wodzie  $\text{FePO}_4$ , albo  $\text{FeH}_6/\text{PO}_4/3$ ,  $\text{AlPO}_4$ . Również reakcja /3/ może się częściowo odwracać, ale to nie gra większej roli; wpływ soli Al i Fe jest najważniejszy. Szkodliwy jest bardzo krzemian glinu:



Z a p o b i e g a n i e c o f a n i u s i ę.

Należy stosować domieszki przeszkadzające reakcjom /3/, /4/, /5/, np.  $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$ :



Powstaje produkt twardy, który trzeba dobrze zemleć. Z  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{FeH}_6/\text{PO}_4/3$  reaguje w sposób następujący:



To zapobiega cofaniu się.

Superfosfat podwójny powstaje przy działaniu większej ilości  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na fosforyt:



Po odsączeniu  $\text{CaSO}_4$  przeprowadzamy reakcję:



Ten superfosfat nie zawiera gipsu.

Reakcje uboczne:



Gazy fluorowe są trujące dla ludzi, naczynia reakcyjne muszą być zatem szczelnie zamknięte.  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  absorbuje się i przerabia na sól sodową, stosowaną do wyrobu emalii.

Twardnienie powoduje reakcja:



siarczanu wapnia i powstawanie gipsu.

Przykład 19. Ile  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i jakiej mocy należy zużyć, aby otrzymać superfosfat z fosforytu o skła-

dzie danym. Obliczyć %  $P_2O_5$ .

Skład fosforytu:		Ciężar molowy składników:
$Ca_3/PO_4/2$	75%	310
$CaF_2$	4%	78
$Al_2O_3$	3%	102
$Fe_2O_3$	2%	160
$SiO_2$	3%	60
$CaCO_3$	reszta, tj. 13%	100
Razem	<u>100%</u>	

1 tona fosforytu zawiera kg:		moli:	Zużycie $H_2SO_4$ moli	wody moli
$Ca_3/PO_4/2$	750	$750:310 = 2,42$	4,84	12,10
$CaF_2$	40	$40:78 = 0,51$	0,51	1,02
$Al_2O_3$	30	$30:102 = 0,29$	} 0,42	-
$Fe_2O_3$	20	$20:160 = 0,13$		
$SiO_2$	30	$30:60 = 0,50$	-	-
$CaCO_3$	130	$130:100 = 1,30$	<u>1,30</u>	<u>2,60</u>
Razem moli:			7,91	15,72
" kg:				
			$7,91 \cdot 98 =$	$15,72 \cdot 18 =$
			$= 775,1;$	$= 283,0$

Ilość zużytego kwasu 100%: 775,1 kg

" " " rozc.:  $775,1 + 283,0 = 1058,1$  kg.

Stężenie kwasu w % wagowych:  $775,1:1058,1 \cdot 100\% = 73,3\%$

Ilość otrzymanego produktu	moli:	kg:	Ciężar molowy
$\text{CaH}_4/\text{PO}_4/2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,42	609,8	252
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$4,84+0,51+1,30=6,65$	1143,8	172
$\text{Al}_2/\text{SO}_4/3$	0,29	99,2	342
$\text{Fe}_2/\text{SO}_4/3$	0,13	52,0	400
$\text{SiF}_4$	0,50	-	100
w tym:			
$\text{P}_2\text{O}_5$	2,42	343,6	142
całkowitej substancji stałej:	-	1904,8	-
		$343,6 \cdot 100$	
% $\text{P}_2\text{O}_5$ :		-----	% = 18,0%
		1904,8	

### Z a g a d n i e n i a t e c h n i c z n e .

Rozdrobnienie fosforytów. Fosforyty są dość twarde, a muszą mieć ziarno drobne, by reakcja z  $\text{H}_2\text{SO}_4$  przebiegała należycie. Naprzód trzeba je pokruszyć w łamaczach szczękowych, potem zemleć w młynach kulowych, wahadłowych, lub walcowych. Zmielony produkt oddziela się od części grubszych we wiałni lub przez sita.

Moc kwasu. Musi wytworzyć się gips uwodniony, więc kwas nie może być za mocny, może też nie być czysty. Używa się zatem kwas komorowy /50-55°Bé/, ostatnio istnieje tendencja do stosowania kwasów mocniejszych.

Ilości substratów dobiera się na zasadzie analizy. Fosforyt zmielony waży się na wadze automatycznej, kwas się odmierza; mechanizacja jest daleko posunięta.

Prowadzenie reakcji odbywa się w 2 naczyniach:- w pierwszym miesza się kwas z mączką fosforytową na ciasto, w drugim reakcja dobiega do końca i ciasto tężeje. Mieszanie trwa ok. 1½ minuty, cała reakcja ok. 3 godzin. Ważne jest, by gazy fluorowe nie wydostawały się na salę.

Opróżnianie komór reakcyjnych ręcznie jest przestarzałe i niebezpieczne, odbywa się w maskach. Obecnie stosuje się opróżnianie mechaniczne.

Absorpcja gazów odbywała się dawniej przy pomocy CaO, po czym wypuszczano szlam i ciecz do kanału, obecnie absorbuje się rozpyloną wodą i prowadzi podwójną wymianę:



Produkt reakcji służy do wyrobu emalii i sztucznego kryolitu.

Wykończenie /met. Klippert'a/ polega na rozdrobieniu w dezintegratorze i dodaniu mączki kostnej, lub zmielonych fosforytów, które zobojętniają resztki  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , przy czym wytworzony gips absorbuje wodę. Dawniej suszono produkt w suszarce, ale sposób ten był gorszy.

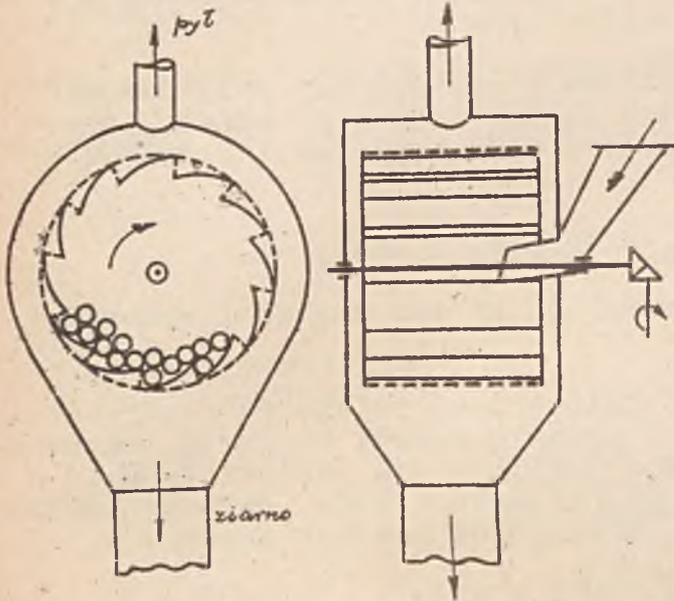
#### A p a r a t u r a. M ł y n y.

Z łamacza szczękowego /rozdrabnianie wstępne/ idzie materiał do młyna.

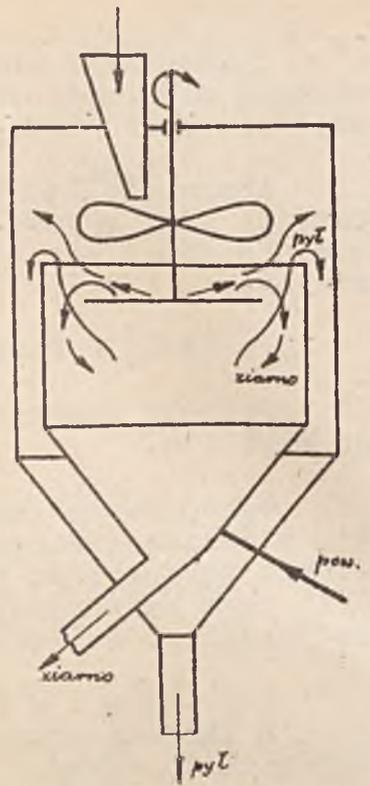
Dawniej stosowano żarna, obecnie są one zarzucone, gdyż wymiana kamieni i obsługa są za kosztowne. Zastąpiono je młynami kulowymi /Rys.215/, w których materiał rozdrabniany jest przez kule toczące się wewnątrz walca obrotowego zaopatrzonego w przegrody i sito na obwodzie; kule są porcelanowe. Wentylator wyciąga pył górą, grubszy materiał opada dołem. Obecnie te młyny stosuje się rzadko, jako wstępne mielenie przed młynem wahadłowym. Zużywają one dużo energii, robią dużo hałasu, wydajność jest niewielka.

Młyny wahadłowe, np. Griffin'a /Rys.216/ posiadają ciężkie wahadło, toczące się dzięki sile odśrodkowej po obwodzie walca stalowego. Materiał dostaje się między wahadło a walec. Na drążu wahadła osadzone są skrzydełka działające jako wentylator. Pył przez sita wyciągany jest przy pomocy wentylatora. Ten młyn jest wydajny i bardzo drobno miele, robi dużo hałasu i łatwo ulega roztrzęsieniu, musi mieć silne fundamenty.

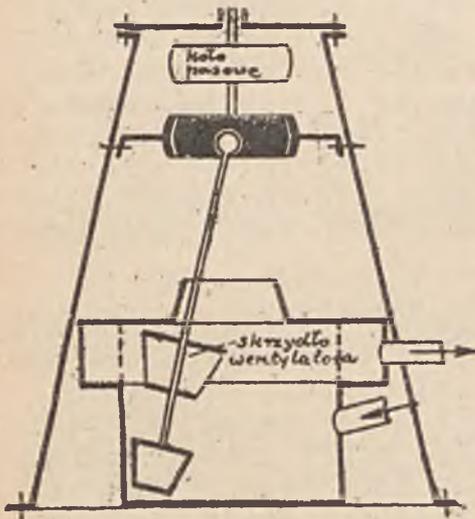
Młyny Kent'a i Maxecon /Rys.217/ typu walcowego są



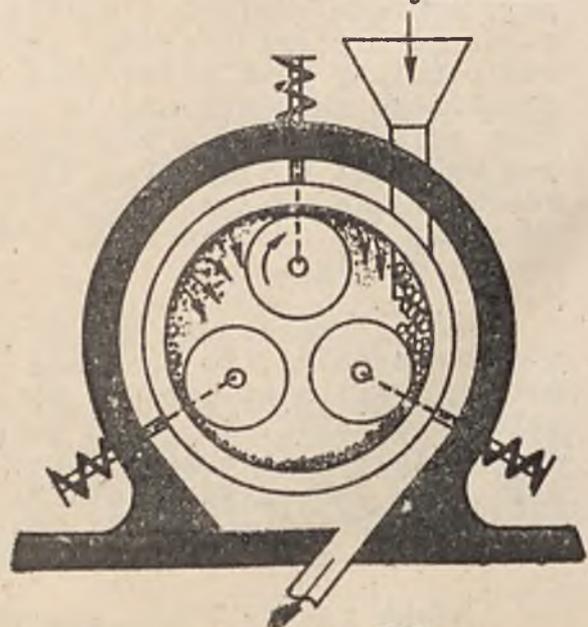
Rys. 215.



Rys. 218.



Rys. 216.



Rys. 217.

najbardziej nowoczesne i miały najlepiej. Nie jest dobrze mleć najdrobniej, lepiej mleć grubiej, a szarpiąc nie miażdżąc, wtedy ziarna mają nierówną powierzchnię i lepiej reagują z kwasem. Młyn Kent'a tak właśnie miele w przeciwstawieniu do młyna wahadłowego, który wbija pył w pory większych ziarn i zmniejsza ich powierzchnię. Za drobny produkt reaguje za szybko, zalepia się i nie dopuszcza  $H_2SO_4$  do środka ziarna.

Zasadą młyna Kent'a są 3 walce dociskane od wewnątrz do luźnego pierścienia. Jeden z nich jest napędzany, pozostałe obracają się przez docisk. Materiał dostaje się między walce i pierścień. Nie ma tu sit i wentylatora, więc do oddzielania pyłu służy wialnia /Rys.218/, tj. podwójny stożek z blachy. U wylotu stożka wewnętrznego umieszczony jest wentylator z tarczą u dołu. Materiał sypie się na tarczę i siłą odśrodkową odrzucony jest na zewnątrz. Pył porwany przez prąd powietrza wdmuchanego dąży do góry, ziarno opada w dół. Młyn Maxecon podobny jest do młyna Kent'a, ale posiada łożysko ruchome, ułatwiające odchylenie walca przy grubszych bryłach materiału.

**M a c z y n i a d o m i e s z a n i a.** Są to zwykle kociołki z blachy żelaznej zaopatrzone w mieszadło. Ślimak doprowadza mączkę fosforytową na wagę, a z niej zsypuje się ona do kotła i miesza z kwasem.

**K o m o r y d o d o j r z e w a n i a.** Dawniej stosowano ręczne opróżnianie, dziś mechaniczne. Rysunki obrazują kilka typów komór. W typie przedstawionym na rys.219 /Milch'a/ masa dostaje się do cylindra otwartego u góry, który może toczyć się na kółkach wyciągany ze szczelnego obmurowania przy pomocy gwintowanego wału poruszanego ślimacznicą. Po przereagowaniu wyciąga się cylinder i wtedy wchodzi on na tarczę z nożami. Tarcza obraca się i wycina superfosfat. W czasie reakcji cylinder znajduje się w miejscu szczelnie zamkniętym i trujące gazy odprowadza się na zewnątrz. W typie przedstawionym na rysunku 220 superfosfat usuwany jest przez grabie ruchome osadzone na podstawie przesuwanej do góry i w dół, oraz na boki, rysunek 221 przedstawia urządzenie, w którym noże ruchem śrubowym wchodzi do komór z góry. Dawniej wypychano stemplem blok stężały z cylindra i potem rezdrabniano go na dezintegraterach.

A b s o r b e r y   d o    $H_2SiF_6$ . W lepiej urządzo-  
nych fabrykach pochłania się gazy fluorowe w wodzie, a  
nie w wapnie. Wieże absorpcyjne są puste, rozpyla się w  
nich wodę przy pomocy turbinek Kestnera /rysunki str.  
385/. Gazy czyszczą się tak dokładnie, że można je wy-  
puścić potem wprost na dach. Model z rys. 222 obracany  
jest motorkiem /atomizator/, model z rys. 223 obraca się  
jak turbina wodna /turbo-atomizator/. Dawne systemy sto-  
sowały duże wieże drewniane z wypełnieniem deskami.

S c h e m a t   f a b r y k a c j i   /Rys.224/. Fos-  
foryty dostają się do łamacza /1/ szczękowego, rozdrob-  
nione do młyna Kent'a /2/, potem do wialni /3/. Części  
grubsze wracają do młyna, mąka idzie do zbiornika /4/,  
skąd ślimak /5/ przenosi ją na wagę automatyczną lub  
półautomatyczną /6/. Kwas dopływa ze zbiornika /7/ do  
kociołka z mieszadłem /8/, miesza się z mąką i przecho-  
dzi do komór /9/. Noże wycinają masę i przechodzi ona  
do mieszalnika /10/, gdzie miesza się z mączką kostną.  
Gazy absorbują się w /11/.

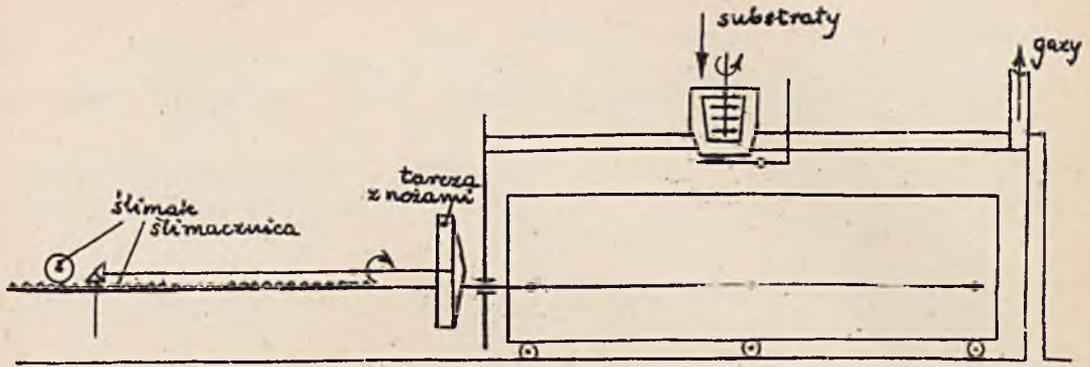
Mączka Thomas'a /tomasówka/, czyli żużel od procesu Tho-

masowskiego /z dodawaniem wapna/ zawiera fosfor jako  
 $4CaO.P_2O_5$ , oraz wiele zanieczyszczeń; %  $P_2O_5$  bardzo się  
waha.  $P_2O_5$  jest tu nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszcza  
się za to w słabych kwasach, np. cytrynowym. Taki  $P_2O_5$   
oznaczamy w analizie. Rośliny rozpuszczają fosforany  
rozpuszczalne w słabych kwasach. Produkcja tomasówki  
spada, bo częściej stosuje się obecnie proces Siemens-  
-Martin'a, niż konwertorowy.

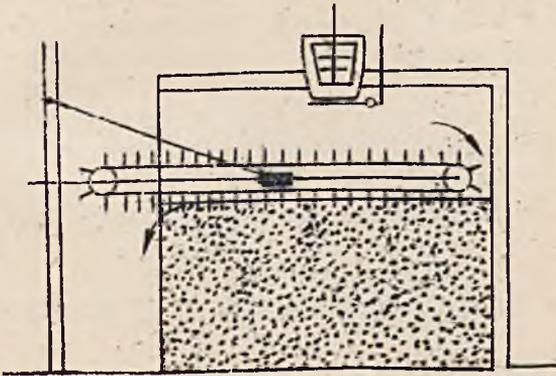
Mączka kostna bywa dwojaka: bębnowa /nieodklejona/, za-

wiera więcej azotu /ok. 4%/ i odklejona, uboższa w azot  
/ok. 1%/. Zawiera fosfor jako  $Ca_3(PO_4)_2$  nierozpuszczalny  
w wodzie, a dość trudno rozpuszczalny w słabym kwasie,  
działa nawozowo powoli.

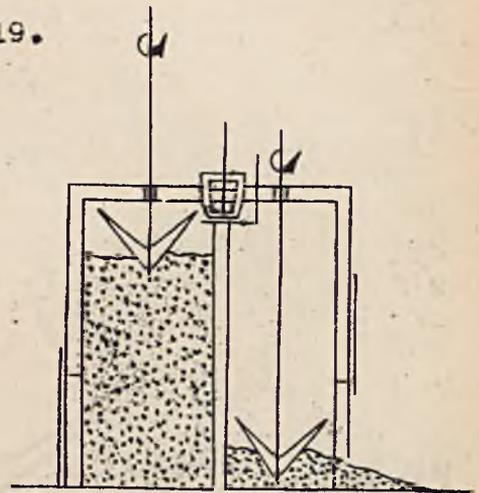
Fabrykacja: kości sortuje się, myje, ekstrahuje  
benzyną w celu wydobycia tłuszczu, miele i przesiewa;  
powstaje mączka nieodklejona. Następnie resztki ekstra-  
huje się w przeciwnym kierunku wodą pod ciśnieniem w wyższej  
temperaturze w celu usunięcia kleju /produkt uboczny/.



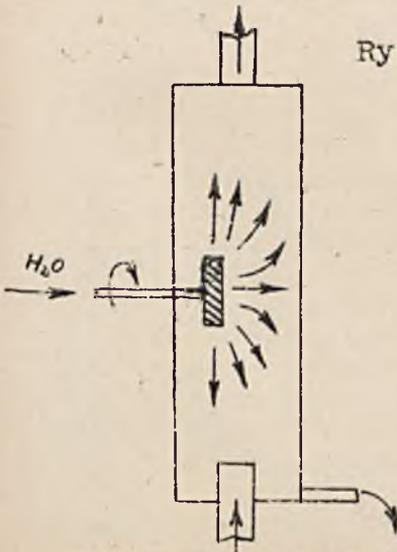
Rys. 219.



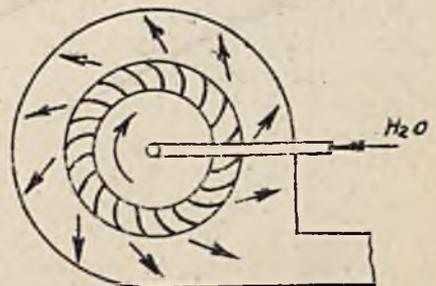
Rys. 220.



Rys. 221.



Rys. 222.



Rys. 223.

ną lepiej w kwasie cytrynowym, niż nieodklejona.

Precipitat, czyli  $\text{CaHPO}_4$  powstaje przez działanie  $\text{HCl}$  na

fosforyt.  $\text{HCl}$  nie uwalnia z  $\text{Ca}_3/\text{PO}_4/2$  kwasu fosforowego tylko  $\text{CaH}_4/\text{PO}_4/3$ ; który z  $\text{Ca}/\text{OH}/2$  daje precipitat. Rozpuszcza się on w słabym kwasie.

Fosforan amonu /Leunaphos/: Otrzymuje się z  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i  $\text{NH}_3$ :



Wolatywacja fosforu polega na otrzymaniu wolnego fosforu

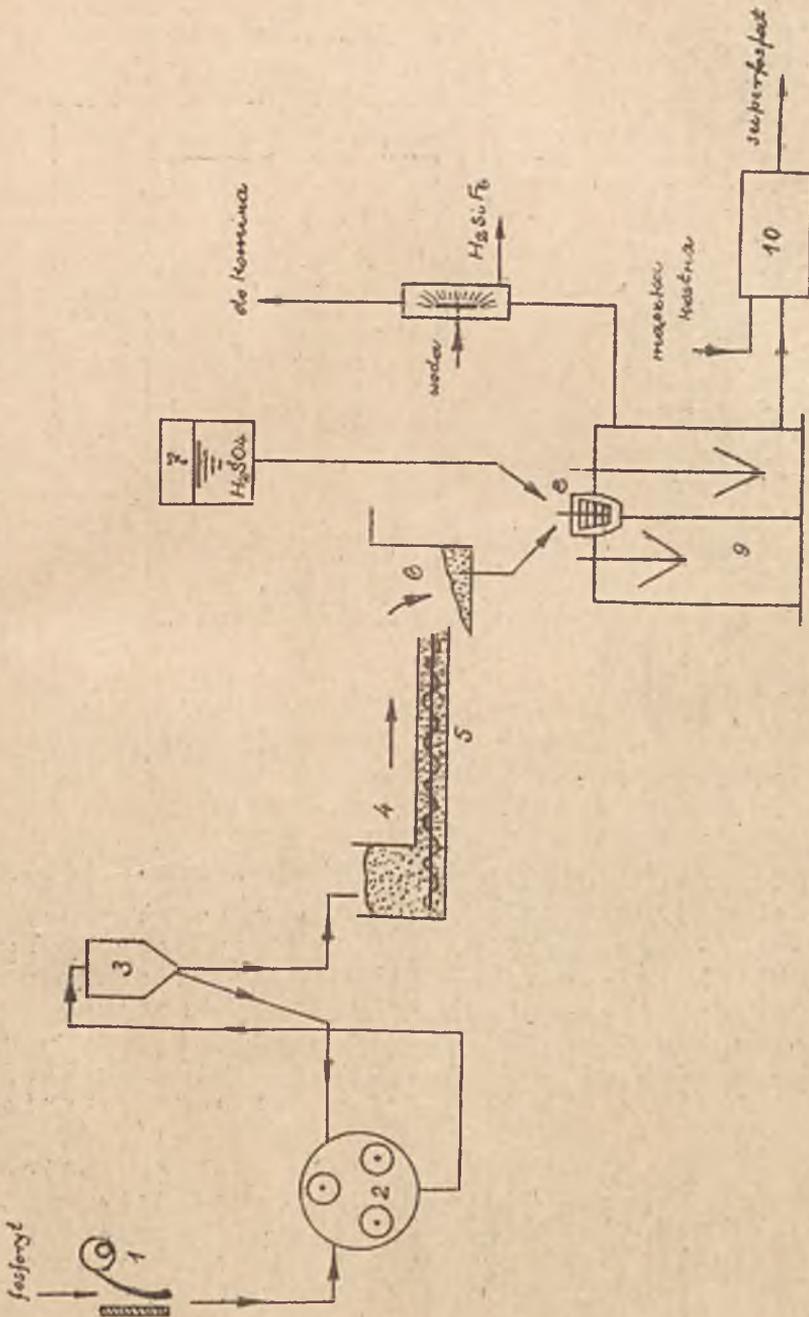
z  $\text{Ca}_3/\text{PO}_4/2$ . Fosfor można spalić na  $\text{P}_2\text{O}_5$  i z wodą otrzymać kwas fosforowy, ten zaś przerobić na fosforany. W ten sposób unika się pośrednictwa  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i wytwarzania gipsu. Sam rozkład termiczny  $\text{Ca}_3/\text{PO}_4/2$  wedle równania /1/:  $\text{Ca}_3/\text{PO}_4/2 \rightleftharpoons 3\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5$  nie przebiega w dostępnych dla nas temperaturach, ale zachodzi reakcja wobec węgla w 14000: /2/  $\text{Ca}_3/\text{PO}_4/2 + 5\text{C} \rightleftharpoons 3\text{CaO} + 5\text{CO} + 2\text{P}$ , a wobec krzemionki wiążącej  $\text{CaO}$  w jeszcze niższej temperaturze:



Mamy tutaj analogie /1/, /3/ i różnice z procesem rozkładu gipsu.

A p a r a t u r a /Rys. 226/: Reakcja przebiega w łukowym piecu elektrycznym podobnym do pieca do karbidu. Przy karbidzie mieliśmy reakcję cieczy z ciałem stałym i wydzielał się gaz, tutaj reagują ciała stałe i wydziela się gaz z parą. Przez kondensację można je rozdzielić. Ładunek składa się z mieszaniny  $\text{Ca}_3/\text{PO}_4/2$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{SiO}_2$ . Na dnie pieca zbiera się szlaka /związki  $\text{Al}$ , etc/ i żelazokrzen. Zużycie energii wynosi: 11,5 - 20 KWG na 1 kg. P. Destylujący fosfor kondensuje się wraz ze szlamem porwanym przez  $\text{CO}$ . Trzeba go oczyścić przez destylację, co bardzo podraża proces.  $\text{CO}$  można przerobić na wodór z parą wodną, albo spalić i odzyskać część energii; oszczędność przy spalaniu P i  $\text{CO}$  wynosi ok. 2 KWG/1 kg.P.

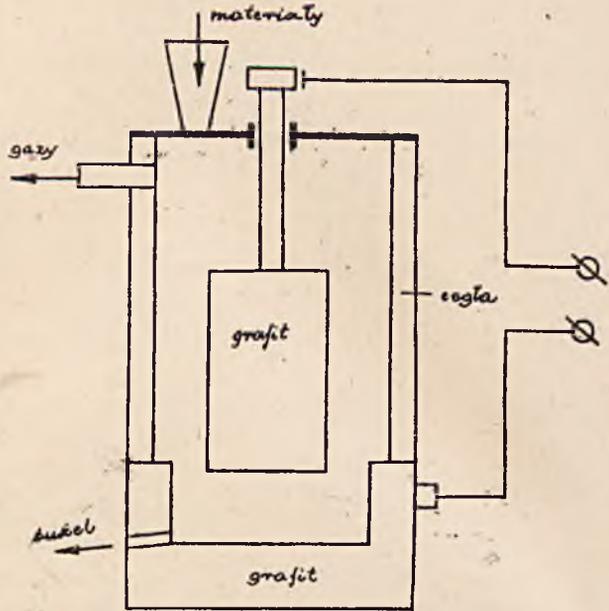
Spalanie fosforu odbywa się łatwo, jeśli pary jego



Rys. 224.

nie są czyste.

Skondensowany fosfor otacza się warstwą tlenku, a przy dodaniu nowej porcji tlenu wybucha. Produktem spalania jest  $P_2O_5$ , można go strącić w odpylaczu Cottrell'a, lub wprost w zawieszynie absorbować, ale nie wodą, a rozcieńczonym roztworem  $H_3PO_4$ . Woda źle absorbuje  $P_2O_5$  /analogia do  $SO_3$ /, zapewne dzięki polimeryzacji jego.



Rys. 225.

#### Metoda

Liljenroth'a /J.G./ polega na utlenianiu fosforu wodą:



Jako produkt przejściowy powstaje w tej reakcji kwas metafosforowy. Reakcja przebiega wobec kontaktów /Cu + Ni, tlenki/ już powyżej  $600^\circ$ . Wodór mógł być użyty do syntezy  $NH_3$ , ale napotyka to na duże trudności, gdyż jest zanieczyszczony truciznami kontaktów, jak  $P_2O_3$  i  $PH_3$ . Na to można wpłynąć regulacją ilości wody. Drugą ujemną stroną metody jest powstawanie wielkiej ilości żużla w piecach i niszczenie się jego materiału.

Metoda wielkopieczowa polega na redukcji  $Ca_3/PO_4/2$  w wielkim piecu /bez żelaza/ przy pomocy koks. Produktem jest  $CO_2$  i  $P_2O_5$  zmieszane z fosforem. Po spalaniu otrzymuje się  $P_2O_5$ ; wydajność wynosi ok. 75%. Proces ten nie opłaca się.

Próby wykorzystania szlaku. W piecu powstaje szlak złożony z  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ . Chciano przerabiać ją na cement glinkowy z bok-

sytem. Niestety, ten ostatni zawiera albo dużo żelaza, albo krzemu i nie można osiągnąć wymaganego dla cementu stosunku składników. Wszystkie te metody /przerób  $\text{Ca}_3/\text{PO}_4/2$  bez stosowania  $\text{H}_2\text{SO}_4/$  są w stadium studiów i w wielkim przemyśle małą odgrywają rolę wobec fabrykacji superfosfatu lub  $\text{H}_3\text{PO}_4$  na drodze mokrej.

### Związki potasowe.

Występowanie: 1/ W wodzie morskiej. 2/ W pokładach powstałych przez wyparowanie dawnych mórz /Stassfurt, Kałusz, Stebnik/. Występują w postaci soli złożonych, z których najważniejsze są:

Sylwinit:  $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$  z domieszkami  $\text{CaSO}_4$ , gliny etc.

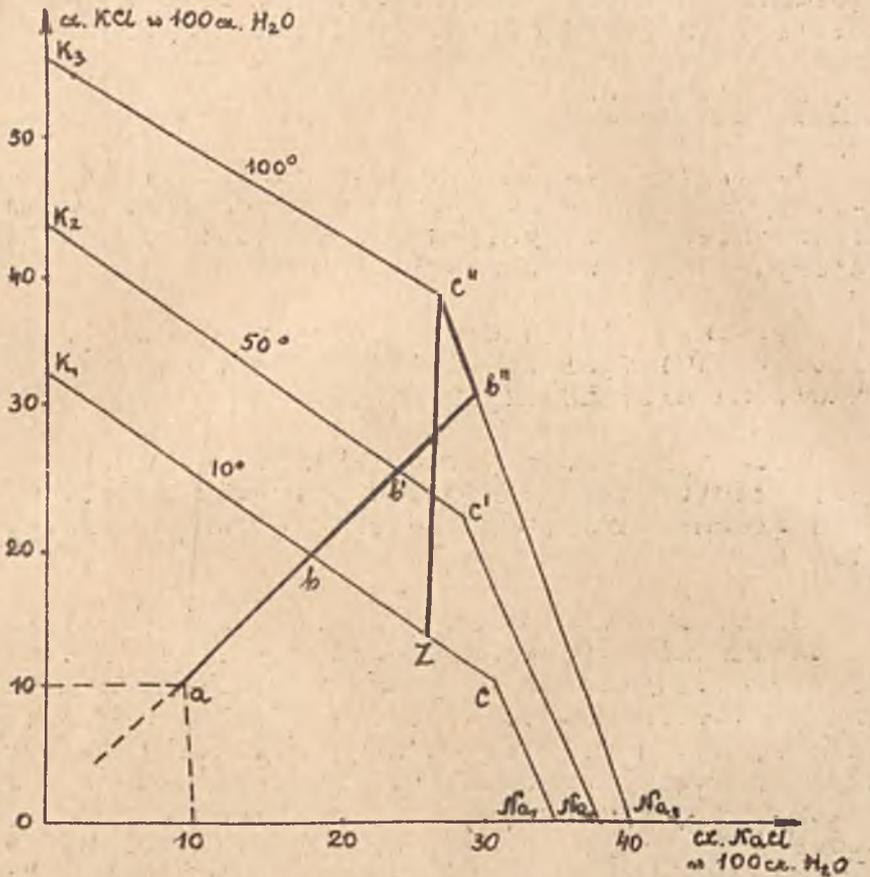
Karnalit:  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  z domieszką kizerytu:  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{NaCl}$ . Kainit:  $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Poza tym występują: Polihalit:  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; szönit:  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CaSO}_4$ . Sole niemieckie są to główne karnalitty, polskie głównie sylwinity i kainit.

Zastosowania: służą głównie jako nawozy sztuczne. Dla potanienia przewozu miesza się sole surowe z chemicznie czystymi, co nazywamy wzbogacaniem nawozów potasowych. Wartość nawozu określa się w %  $\text{K}_2\text{O}$ , jest to nieskuszne, np. w  $\text{KCl}$  nie ma  $\text{K}_2\text{O}$ , słuszniej było by podawać %  $\text{K}$ . Nawozy wzbogaca się do określonego %  $\text{K}_2\text{O}$ , np. do 40%. Poza tym stosuje się chemicznie czyste sole potasowe i do innych celów, np. do elektrolizy /wyrób  $\text{KOH}/$ , do wyrobu innych soli potasowych, np.  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  etc.

Z a s a d y p r z e r o b u s o l i p o t a s o w y c h wynikają z analizy warunków rozpuszczalności składników w wodzie. Posługujemy się wykresami przedstawiającymi rozpuszczalność 2 soli w różnych temperaturach.

Wykres dla sylwinitu /Rys.226/. Na osi pionowej odkłada się stężenie  $\text{KCl}$ , na poziomej stężenie  $\text{NaCl}$ . Punkty:  $\text{K}_1$ ,  $\text{K}_2$ ,  $\text{K}_3$  i  $\text{Na}_1$ ,  $\text{Na}_2$ ,  $\text{Na}_3$  odpowiadają stężeniom roztworów nasyconych względem  $\text{KCl}$  i  $\text{NaCl}$  w  $100^\circ$ ,  $50^\circ$  i  $10^\circ\text{C}$ . Weźmy czysty  $\text{KCl}$  w nasyconym roztworze o

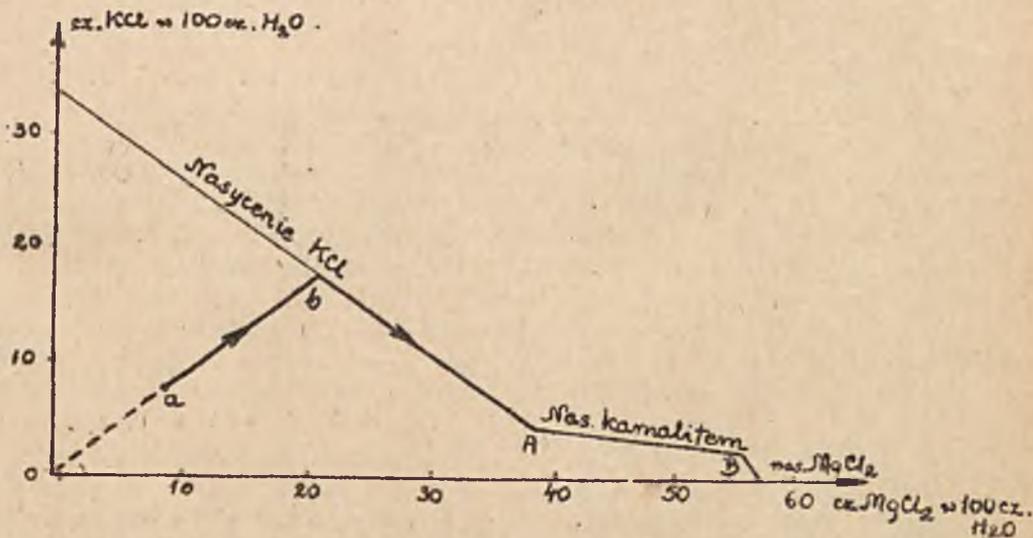


Rys. 226.

temp. 100°. Stężenie jego wynosi ok. 55 cz. KCl w 100 cz. H<sub>2</sub>O/K<sub>3</sub>/. Dodajmy NaCl: wskutek zwiększenia stężenia Cl' iłoczyn /K' / Cl' / zostaje przekroczony. Część KCl przechodzi w stan stały, część NaCl przechodzi do roztworu; stężenie KCl spada, stężenie NaCl rośnie od zera poczynając. Obrazuje to linia K<sub>3</sub> C". To samo można wykonać dla NaCl, dodając KCl. Będzie to linia Na<sub>3</sub>C". Od-

ciniek  $K_3C''$  odpowiada roztworom nasyconym względem  $KCl$ , a nienasyconym względem  $NaCl$ , odcinek  $Na_3C''$  roztworom nasyconym względem  $NaCl$ , nienasyconym względem  $KCl$ . Punkt  $C''$  odpowiada nasyceniu obu solami. Odparowując roztwór o pewnym stosunku  $NaCl$  do  $KCl$ , np. zawierający 10 cz.  $NaCl$  i 10 cz.  $KCl$  /punkt a/, posuwamy się po prostej, tworzącej kąty  $45^\circ$  z osiami. Roztwór jest nienasycony względem obu soli i stosunek ich nie zmienia się. Gdy dojdziemy do linii  $K_1 C$ , osiągamy nasycenie w  $10^\circ C$  względem  $KCl$  i jeśli taka jest temperatura, to wydzieli się czysty  $KCl$  /linia  $bc$ /. W punkcie  $C$  zaczyna się wydzielać razem  $NaCl$ . Jeśli temperatura jest wyższa, np.  $100^\circ$ , to nasycenie nastąpi w punkcie  $b''$  i wydzieli się naprzód  $NaCl$ . Po dojściu do punktu  $C''$  można odsączyć  $NaCl$ , roztwór oziębić do  $10^\circ$  /linia  $c''z$ /, przy czym wydzieli się  $KCl$ . Ilość wydzielonego  $KCl$  można odczytać ze współrzędnych punktów  $C''$  i  $Z$ . Roztwór nasycony w  $10^\circ$  można dalej zawrócić do rozdziału.

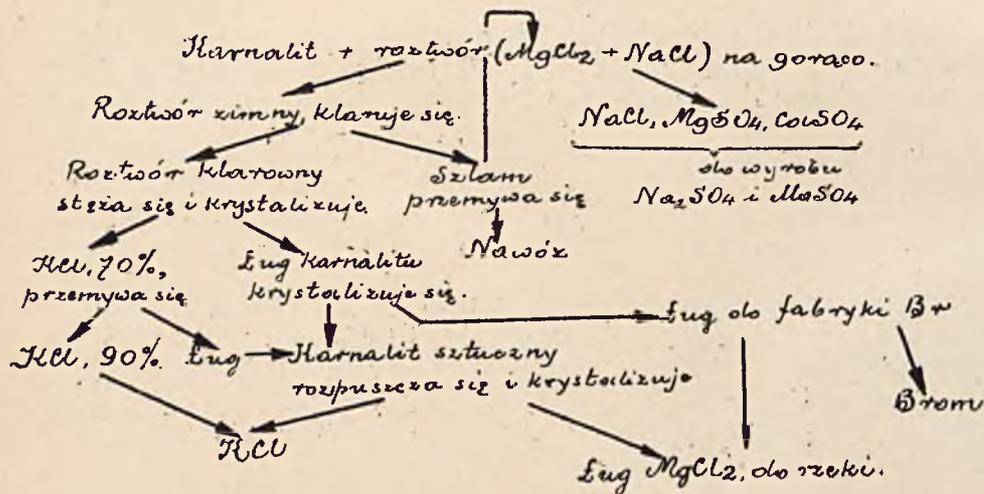
Wykres dla karnalitu /Rys.227/ jest więcej skomplikowany, bo tworzy się sól podwójna i występuje dla niej dodatkowy odcinek /AB/. Jeśli rozpuścić czysty kar-



Rys. 227.

nalit /9,5 cz.  $MgCl_2$  + 7,4 cz.  $KCl$ / i roztwór o składzie wyrażonym przez punkt a odparowywać, to w punkcie b znacznie się wydzielać  $KCl$ , aż do punktu A, w którym znacznie się wydzielać karnalit.  $KCl$  odsącza się od ługu karnalitu, który zawiera jeszcze 15%  $KCl$  wprowadzonego i  $MgCl_2$  cały. Komplikacje wprowadza obecność  $NaCl$  w karnalicie, gdyż strąca się on razem z  $KCl$ . Usuwa się go potem, przemywając zimną wodą. Dla zapobieżenia rozpuszczaniu  $NaCl$  i kizerytu stosuje się do rozpuszczania karnalitu nie wodę, a roztwór  $MgCl_2$  i  $NaCl$ . Strącony  $KCl$  zawiera zatem ok. 25%  $NaCl$ . Po przemyciu wodą zimną %  $KCl$  wzrasta do ok. 90. Przesącz służy do dalszego przerobu karnalitu wydzielonego z roztworu /linia A B/.

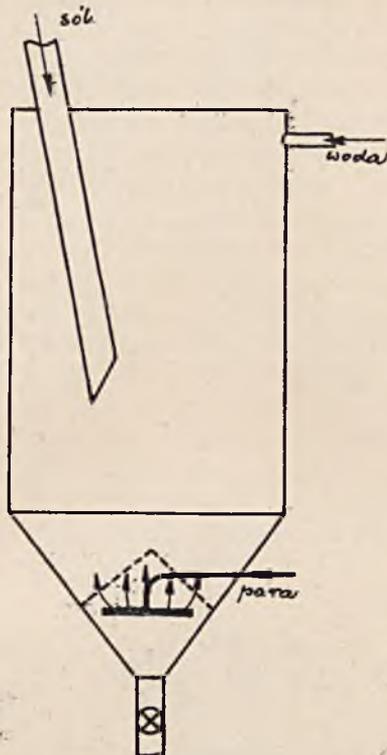
Schemat przerobu karnalitu:



Aparatura do rozpuszczania.

Stosowano aparaty: 1/ Periodyczne /kotły stożkowo zakończone/, obecnie wycofane z użycia. 2/ Ciągłe przeciwprądowe do karnalitu i 3/ Periodyczne współprądowe do sylwinitu. Aparaty przeciwprądowe nie nadają się do

sylwinitu, gdyż czysta woda rozpuszczała by za dużo NaCl.



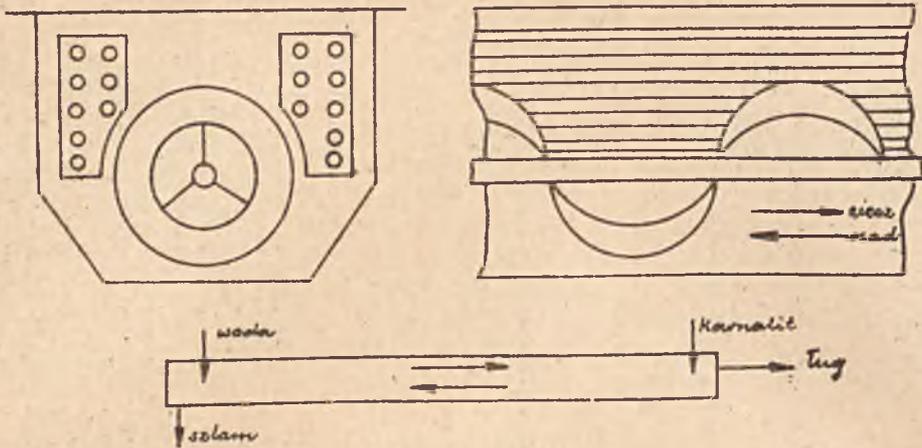
Rys. 228.

Kocioł z dnem stożkowym /Rys.228/ używany był dawniej do rozpuszczania soli potasowych przy podgrzewaniu parą wchodzącą przez bełkotkę. Zastąpiony został przez aparaty przeciwprądowe.

Aparat przeciwprądowy ze ślimakiem /Rys.229/ pracuje w przeciwprądzie w sposób ciągły. Ogrzewany jest przy pomocy rurek z parą wodną. Wadą jest otrzymywanie płynu bardzo zaszlamionego, zaletą oszczędność obsługi i miejsca. Aparat musi być starannie izolowany.

Aparat współprądowy /Rys.230/ jest też periodyczny ale współprądowy. Używa się go w Kałuszu do sylwinitu. Kocioł posiada mieszadło /syst. Tajfun/. Żug cyrkuluje wielokrotnie przez aparat tłoczony przez pompę i podgrzewany w zagrzewaczu. Sam aparat nie jest ogrzewany. Gdy nie ma żużla, to żug wchodzi do góry, gdy jest dużo żużla, jak w Kałuszu, to żug wprowadza się u dołu, bo zatykał by sito. Prąd cieczy porusza całą zawartość kotła, mieszadło pomaga temu. Surowce wchodzi razem u góry.

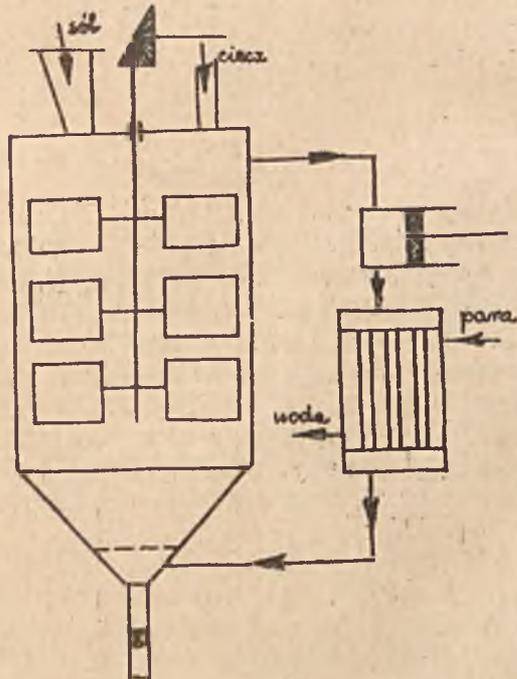
Aparatura do klarowania i sączenia. Roztwór klaruje się w osadnikach. Gdy żużel nie chce osiadać, dodaje się środków koagulujących, np. alkalicznego roztworu sklejstrowanej skrobi i mydła. Osadniki posiadają stożkowe zżewienia u dołu, w których zbiera się szlam. Dwa typy znajdują się na rysunku 231.



Rys. 229.

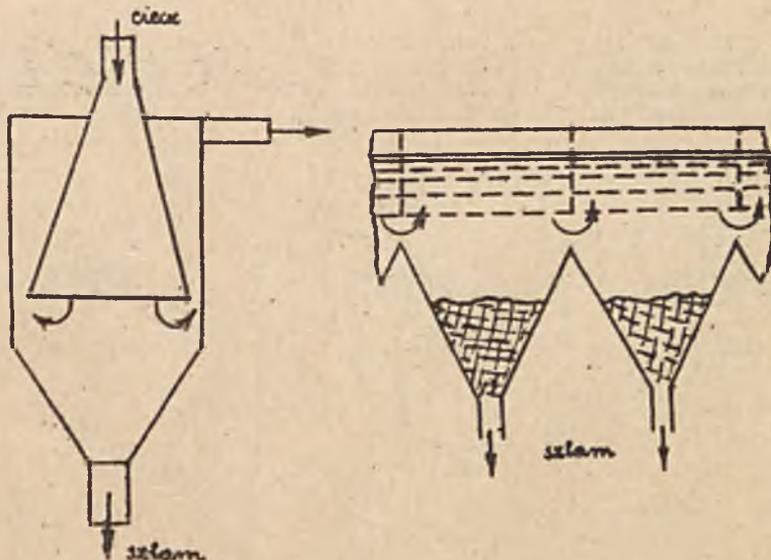
Sklarowany roz-  
twór sączy się  
jeszcze celem  
zwiększenia czy-  
stości na fil-  
trach obroto-  
wych próżnio-  
wych Olivier'a  
/Rys.232/. Ste-  
sują się też  
automatyczne,  
ciągłe wirówki.  
Szlam wraca naj-  
częściej do kop-  
alni do wypeł-  
niania pustych  
miejsz po usunię-  
tej soli.

Chłó-  
dzenie  
roztworu  
jest konieczne  
do wywołania kry-  
stalizacji. Zale-  
ży nam na tym, by



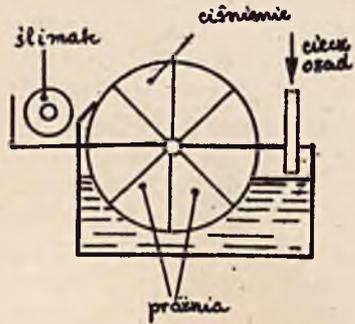
Rys. 230.

ciepło roztworu wyzyskać. Nieekonomiczne jest chłodzenie w skrzyniach płaskich na otwartym powietrzu. Stosuje się tutaj chłodzenie próżniowe, polegające na zjawisku wrzenia cieczy pod zmniejszonym ciśnieniem bez ogrzewania z zewnątrz. Wrze ona kosztem własnego ciepła i oziębia się. Pary można skroplić i ciepło parowania wyzyskać do podgrzewania wody, lub żugu dążącego do fabrykacji. Jeśli niepożądane jest, by skroplona woda opadała do żugu, tj. jeśli chcemy zarazem stężyć żug, to wodę można odprowadzać na zewnątrz. Aparatura /Rys.233/ składa się z 3 naczyń próżniowych, przez które żug przechodzi kolejno, rozpryskując się. Ostatnie połączone jest ze skraplaczem barometrycznym i pompą próżniową do odsysania gazów. Para podgrzewa rurki zagrzewacza do żugu; jest tu przeciwprąd. Do ostatecznego chłodzenia stosować można wieże, chłodnie kominowe, w których żug oziębia się kosztem ciepła parowania, rozpryskując się w prądzie powietrza /Rys.234/. Tutaj mamy również przeciwprąd; roztwór oziębia się mniej więcej do  $20^{\circ}$ .



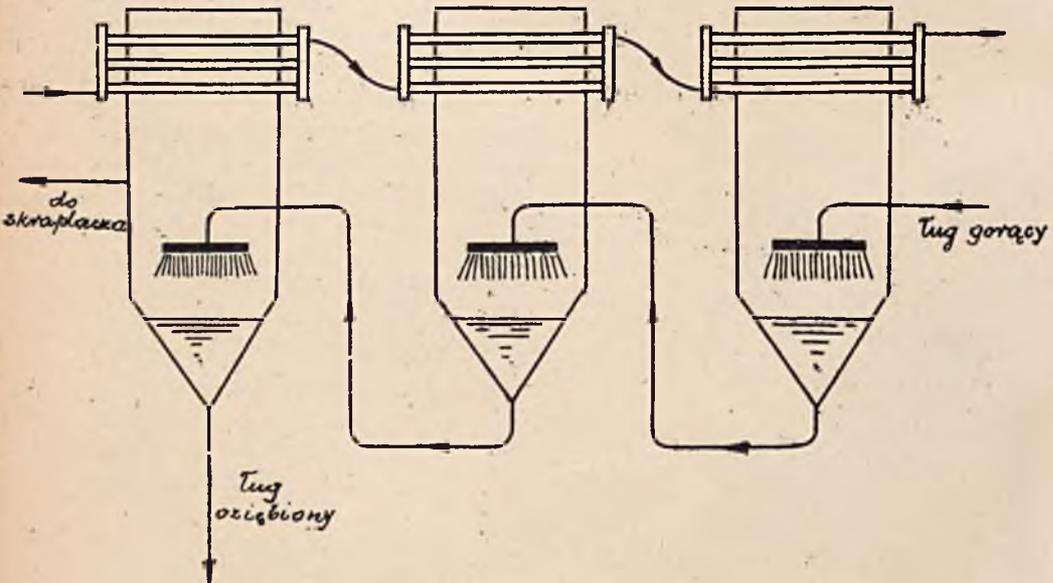
Rys. 231.

Stacja wyparna /Rys.235/ potrzebna jest tylko przy przerobieniu karnalitu; składa się z wyparki dwudziałowej. Para z drugiego działu używa się do podgrzewania łożu w zagrzewaczu szybkoprądowym leżącym. Wytrącona sól przechodzi do naczyń połączonych u dołu z wyparką. Stosuje się też wyparki z ogrzewaniem w oddzielnych zagrzewaczach z zewnątrz.

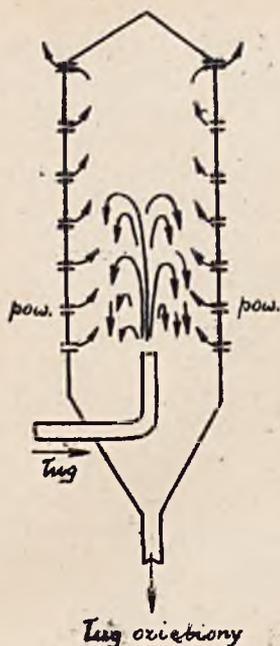


Rys. 232.

Oddzielanie soli od łożu. Oziębiony roztwór sylwinitu krystalizuje w długich kanałach. Należy oddzielić sól od roztworu, to samo ma miejsce przy wytrąconej soli z karnalitu.



Rys. 233.



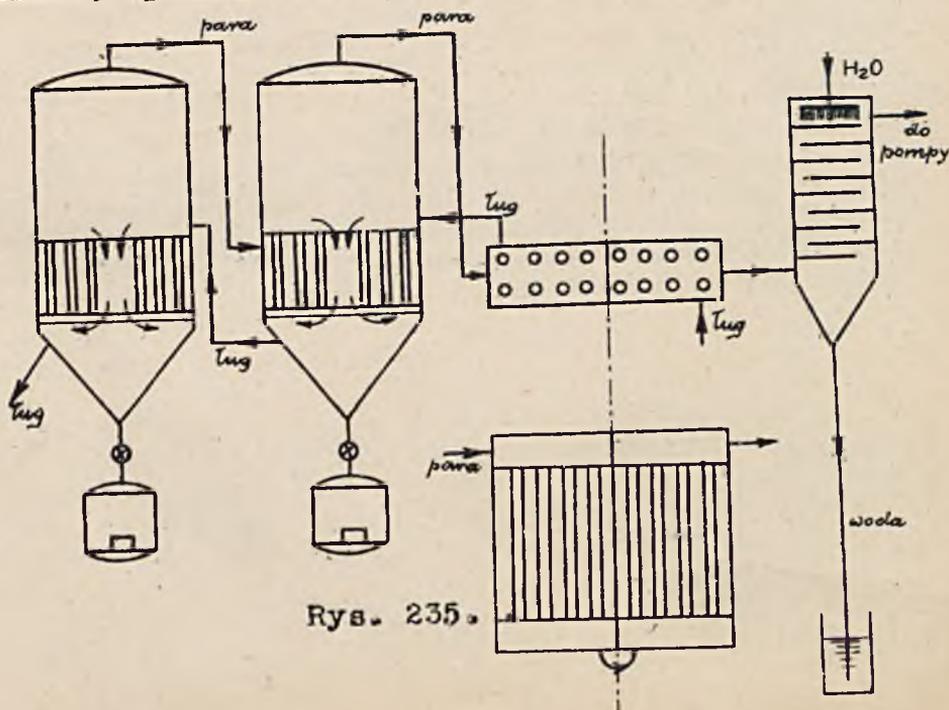
Rys. 234.

Stosuje się ogrzewanie paliwem ciekłym przy pomocy forsunki, spaliny i parę odciąga wentylator.

Używa się do tego celu zwykłych naczyń odciekowych /nucze/ z mieszadłem, połączonych z próżnią. /Rys. 236/. Nowsze aparaty posiadają zgarniacz opadający własnym ciężarem i zgarniający sól od razu do urządzenia transportującego do suszarni. U góry doprowadza się ciecz przemywającą /Rys. 237/. Stosuje się też aparaturę Dorr a, filtry obrotowe próżniowe i wirówki automatyczne.

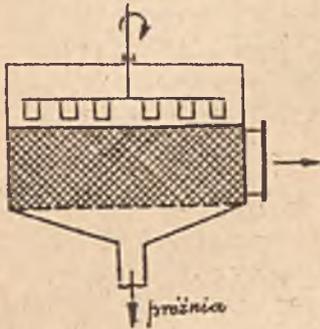
### S u s z e n i e s o l i.

Odbywa się w suszarni obrotowej współprądowej /Rys. 238/, podobnej do pieca do cementu. Współprąd korzystniejszy jest w tym wypadku od przeciwprądu z powodu spiekających się domieszek. Automatyczne młotki opukują wewnętrzne ściany bębna i odkruszają spieczony materiał.

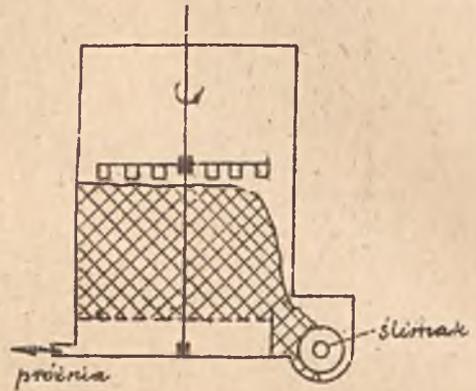


Rys. 235.

Za wentylatorem daje się komorę pyłową, lub aparat Cottrell'a i komin. Stosowano również i panwie Thelen'a, takie same jak do kalcynowania sody.

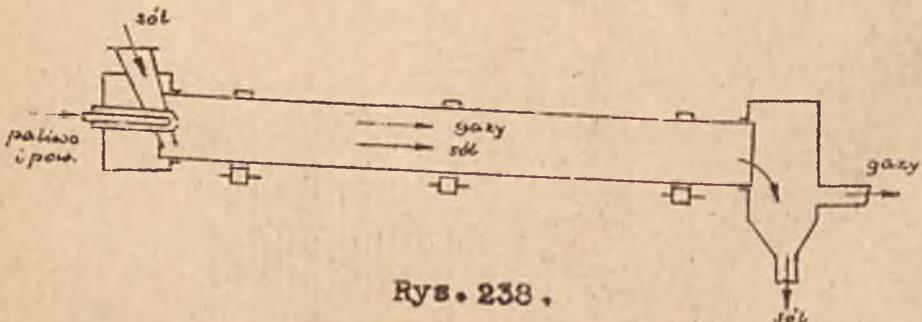


Rys. 236.



Rys. 237.

**Z u ż y t k o w a n i e s z l a m u.** Szlam od sylwinitu /jest go bardzo dużo w Kałuszu i sprawiał wiele trudności fabryce/ łąguje się gorącą wodą lub też wprost wyrzuca do kopalni; łąg służy do odwieżania łągu, w którym się sylwinit rozpuszcza. łąg ten wzbogaca się stale w sole magnezu i co pewien czas trzeba go częściowo zastępować świeżym. Szlam odpadkowy kieruje się do kopalni i używa do zapełniania pustych miejsc. Odpadki w Stassfurcie używa się do wyrobu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , kizerytu, bromu etc., a łągi  $\text{MgCl}_2$  spuszcza do rzeki.



Rys. 238.

Plan fabryki soli potasowej c h. /Rys.239/. Sól z szybu kopalni /1/ idzie do młyna walcowego /2/; rozdrobniona dąży do naczyń ługujących /3/, do których dostaje się we współprądzie z ogrzany m ługiem. Każde naczynie posiada podgrzewacz /4/ i pompę cyrkulacyjną /5/. Ług z dodatkiem skrobi alkalicznej klaruje się w baterii klarowników /6/. Szlam ługuje się wodą /na rysunku instalacja Dorr a/ w przeciwnym prądzie /7/ i wyługowany wraca do kopalni, ług wraca do obiegu uzupełniony przez przesącz od przemycia KCl. Ciecz klarowna oziębia się w oziębiaczu próżniowym /8/. Ciepło jej podgrzewa ług dążący do rozpuszczania. Para z ostatniego aparatu skrapla się w skraplaczu /9/ i wytwarza próżnię. Ciecz wtryskiwana jest przez pompę /10/ do wieży chłodzącej /11/ i krystalizuje w korycie /12/, stąd dąży do sączenia /13/. Próżnię wytwarza skraplacz. Przesącz zbiera się w zbiorniku /14/, kryształki odwirowują się i przemycają na wirówce /15/, po czym suszą w suszarce obrotowej /16/ połączonej przez wentylator /17/ z kominem.

Przegląd różnych nawozów sztucznych. Podzielimy je ze

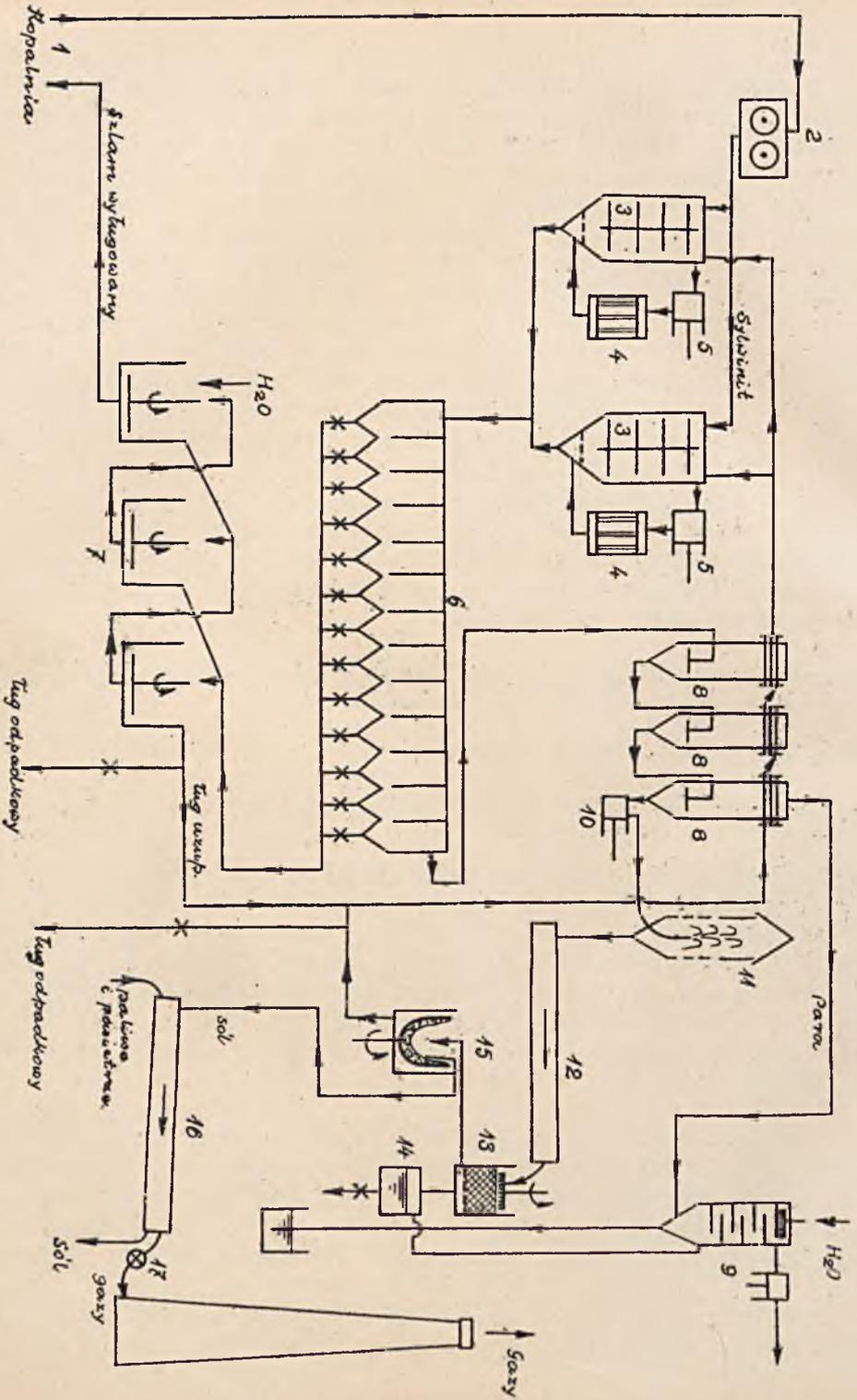
względu na składniki zawarte:

A. Azotowe 1/ Sole  $\text{NH}_4$ :  $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $\text{NH}_4/2\text{HPO}_4$ ,

$\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Ważne jest tu zagadnienie, z czym związać  $\text{NH}_3$ . Sama synteza  $\text{NH}_3$  jest tylko częścią kosztu, związaną go na sole decyduje o koszcie i wartości ostatecznej produktu. Trudność ta jest powodem, że azotniak dotąd się jeszcze utrzymuje. Koszt wyrobu azotniaku jest o wiele większy od kosztu wyrobu  $\text{NH}_3$  /ok. 17 kg. węgla na 1 kg. N, wobec 5 kg. węgla/1 kg. N/, ale przerób  $\text{NH}_3$  na nawóz różnicę tę równoważy.

S i a r c z a n a m o n u posiada balast jonu  $\text{SO}_4^{2-}$ , zupełnie niepotrzebnego, a zakwaszającego glebę. Najtaniej otrzymuje się z gipsu, gdy go jest dużo i gdy są duże instalacje / $\text{CO}_2$  z konwersji/; jeśli mamy  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blisko, taniej jest wytwarzać siarczan amonu z niego.

C h l o r e k a m o n u wymaga zużycia 2 razy tyle kwasu na 1  $\text{NH}_3$ , co siarczan, a HCl nie jest 2 razy



Rys. 239.

tańszy od  $H_2SO_4$ . Dlatego  $NH_4Cl$  nie kalkuluje się. Poza tym niektóre rośliny, np. kartofle, nie znoszą jonu  $Cl^-$ . Wytwarzać go najlepiej przy metodzie Solvay a /Chorzów, patrz str.374/. Używa się do wyrobu nawozów mieszanych, np. "Potazote", "Kalkamon" etc. /p.niżej/.

**F o s f o r a n a m o n u** opisany będzie przy nawozach fosforowych.

**A z o t a n a m o n u** jest wysokoprocentowy /36%N/, hygroskopijny i wybuchowy, co dyskwalifikuje go jako nawóz. Daje się stosować po rozcieńczeniu ciałami nie działającymi, względnie po zmieszaniu z innymi nawozami. Zbyt duży procent azotu jest też niedogodny, bo powoduje niepożądany rozwój kodygi kosztem ziarna.

**A z o t a n + s i a r c z a n a m o n u** /Leunasalpeter/: tworzy się w roztworze wodnym sól podwójna niehygroskopijna. Sądzone, że nie jest wybuchowa, jednak spowodowała w Oppau w roku 1922 wielki wybuch przy rozsadzaniu dynamitem.

**A z o t n i a k; c j a n a m i d Ca** jest dość żrący, musi być rozsiewany długo przed siewem, aby zdążył przereagować. Nieolejony kurzy się i wywiera żrące działanie na żywe istoty.

**M o c z n i k**, bardzo wartościowy nawóz używany jest najczęściej w mieszaninach.

2/ Sole  $HNO_3$ :  $NH_4NO_3$  i  $NH_4NO_3 + NH_4/2SO_4$ /p. sole  $NH_3$ /;

$Ca/NO_3/2$ ;  $Ca/NO_3/2 + NH_4NO_3$ ;  $Ca/NO_3/2 +$  mocznik;  $NaNO_3$ ,  $KNO_3$ , etc.

**S a l e t r a w a p n i o w a** była bardzo hygroskopijna i nie chciała krystalizować przy wyrobie, oraz nie dawała się rozsiewać. Wady te usunięto przez granulowanie. Dodatek 5%  $NH_4NO_3$  stosuje się dla ułatwienia krystalizacji, dlatego procent azotu jest nieco większy niż w czystym  $Ca/NO_3/2$ . Oprócz tego zawiera ona ok. 20%  $H_2O$ . Wyrabiana jest w Norwegii i u nas w Mościcach. Stosuje się też w mieszaninie z mocznikiem, co zmniejsza hygroskopijność, mocznik zastępuje wodę kry-

stabilizacyjną.

S a l e t r a s o d o w a jest również hygroskopijna i dość kosztowna w wyrobie. Wytwarza ją Chorzów. Wyrób wiąże się z otrzymywaniem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , gdyż wymaga sody do zobojętnienia  $\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$ , a  $\text{NH}_4\text{Cl}$  jest produktem ubocznym przy wyrobie sody /p. modyfikacja met. Solvay a/.

S a l e t r a p o t a s o w a nie jest hygroskopijna i zawiera potas nawozowo cenny, ale jest za droga. Stosuje się do niektórych nawozów mieszanych.

B, Fosforowe: są to różne fosforany wapnia, lub wapnia i amonu najczęściej w mieszaniu z gipsem.

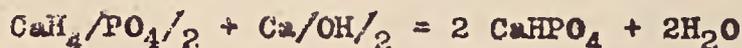
S u p e r f o s f a t zawiera ok. 16%  $\text{P}_2\text{O}_5$  rozpuszczalnego w wodzie i balast  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Jest bardzo rozpowszechniony i znany, bardzo trudno zastąpić go nawozami lepszymi z powodu uprzedzeń i różnic ceny. Aby móc konkurować, trzeba dać tańszy i lepszy, szybko działający nawóz. Superfosfat działa szybko,  $\text{P}_2\text{O}_5$  jest w nim łatwo rozpuszczalny.

S u p e r f o s f a t p o d w ó j n y nie zawiera balastu  $\text{CaSO}_4$  i %  $\text{P}_2\text{O}_5$  jest większy. Wymaga za to zużycia większej ilości  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i musi być droższy. Fosfor jest tu też łatwo rozpuszczalny.

T o m a s ó w k a, obecnie mało jest stosowana, zawiera  $\text{P}_2\text{O}_5$  nierozpuszczalny w wodzie, a w rozcieńczonych słabych kwasach. Działa wolniej niż superfosfat.

M ą c z k a k o s t n a ma własności podobne do tomasówki, zawiera od 1 - 4% N.

P r e c y p i t a t otrzymywany jest z fosforytów i  $\text{HCl}$ :



Jest on też podstawą nawozów mieszanych.

F o s f o r a n a m o n u /L e u n a p h o s/  
otrzymuje się z  $H_3PO_4$  i  $NH_3$  np. przy wolatyzacji fosforu. Jest bardzo cennym i bogatym nawozem /50%  $P_2O_5$ , 20%  $N_2$ /. 100 kg. zastępuje 350 kg. superfosfatu i 100 kg.  $NH_4/2SO_4$ . Musi być on tańszy od sumy tych produktów ze względów konkurencyjnych. Co prawda  $P_2O_5$  jest tu droższy niż w superfosfacie, gdyż zużycie  $H_2SO_4$  jest o połowę większe /trzeba stracić całe wapno, a nie dwie trzecie/, ale za to nie trzeba użyć  $H_2SO_4$  do związania  $NH_3$  w siarczanie amonu i to równoważy stratę poprzednią.  $NH_4/2HPO_4$  może być zatem nawozem konkurencyjnym. Z powodu swego wielkiego stężenia mieszany jest z innymi nawozami. W Niemczech dodaje się doń  $NH_4/2SO_4$  dla przesunięcia stosunku P:N ku azotowi.

### C. Potasowe:

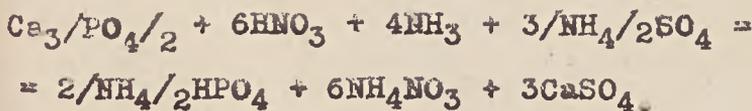
Ubogie: zmielone sole potasowe: sylwinit, karnalit, szlamy np. od przerobu karnalitu.

Wzbogacone: mieszaniny soli ubogich z chemicznie oczyszczonymi. Bez względu na to, czy sól zawiera, czy nie zawiera  $K_2O$  /np.  $K_2SO_4$  i  $KCl$ /, oznacza się stężenie potasu w %  $K_2O$ , co należało by zastąpić oznaczeniem w %K. Sole wzbogacone lepiej wytrzymują koszty transportu od ubogich. Wzbogaca się je do 40%  $K_2O$ . Sole potasowe najczęściej miesza się na nawozy mieszane, zawierają one zwykle za dużo chloru.

D. Wapniowe: wapień, margiel, wapno gaszone, gips naturalny i odpadkowy, np. od syntez organicznych etc.

### E. Mieszane: 1/ N + P:

N a w ó z s y n t e t y c z n y L i l j e n - r o t h'a otrzymuje się wedle reakcji:



$CaSO_4$  można oddzielić przez odsączenie. Takie pro-

cesy są za skomplikowane dla technologii nawozów, nie ma przy tym możliwości regulowania stosunku składników.

**F o s f a z o t** jest to mieszanina superfosfatu z mocznikiem. Mocznik otrzymuje się przez hydrolizę cjanoaminy przy pomocy rozcieńczonego  $H_2SO_4$ . Pozostającym kwasem zmieszonym z mocznikiem działa się na fosforyty. **N i t r o f o s** jest mieszaniną  $NH_4NO_3$  z mielonymi fosforytami, produkują go Chorzów i Mościca. Fosforyty działają nawozowo bardzo powoli i są ubogie /polskie/, dlatego nic prawie za nie się nie liczy. Rozcieńczają one tylko  $NH_4NO_3$ , częściowo zmniejszając hygroskopijność.

2/ N + K: **P o t a z o t** /Claude a/, czyli miesza-

na  $NH_4Cl$  i  $KCl$ , otrzymuje się w zmodyfikowanym procesie Solvay a, stosując sylwinit zamiast  $NaCl$ . Po strąceniu  $NaHCO_3$  zostają w roztworze sole:  $NH_4Cl + KCl$ , które się wytrąca przez oziębienie. Ten nawóz jest używany we Francji. Zawiera 12% N i ok. 25%  $K_2O$ . **S a l e t r a p o t a s o w o - a m o n o w a** /Kaliamon-sal-peter, I.G./ powstaje przez wymianę:

$NH_4NO_3 + KCl \rightleftharpoons NH_4Cl + KNO_3$ ; odbywa się to przez stopienie.

3/ N + Ca:  $NH_4NO_3 + CaCO_3$ , saletrzak, najczęściej stosowana forma użycia  $NH_4NO_3$ , zawiera ok. 70%  $CaCO_3$  rozcieńczającego.

$NH_4NO_3 + CaSO_4$  stosowany był podczas wojny.

$NH_4Cl + CaCO_3$  /Kalkamon/ używany jest w Niemczech /17% N; 17%  $CaO$ /.

4/ N + P + K: są to nawozy uniwersalne, zawierające

wszystkie składniki w odpowiednich stosunkach, wyrabia je I.G. **N i t r o p h o s k a** wytwarza się przez stopienie  $NH_4NO_3$  z  $KCl$ ,  $NH_4/2HPO_4$  i  $H_3PO_4$ ; następują podwójne wymiany między składnikami, powstaje  $NH_4Cl$  i  $KNO_3$ .

M o c z n i k +  $KNO_3$  +  $\sqrt{NH_4}/2HPO_4$  jest bardzo wartościowym nawozem, który zawiera P, K i N w 3 formach: jako  $NH_4$ ,  $NO_3$  i  $NH_2$ ; działanie ich jest wszechstronne na wszelkie rodzaje roślin. Rozpuszcza się zupełnie w wodzie i nie posiada balastu.

## PRZEMYSŁ ELEKTROCHEMICZNY.

Literatura: G. Grube: Grundzuge der angewandten Elektrochemie I Bd.

J. Billiter, F. Fuchs, G. Pfeiderer:  
Die technische Elektrolyse wässriger Lösungen, 1933.

Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, 1930.-----Chlor: 3,213; Chloralkali-elektrolyse: 2,235; Elektroden: 4,387; Kalisalze: 6,381; Natriumverbindungen: 8,1.

Uwagi ogólne: Zajmiemy się tutaj elektrolizą roztworu

NaCl i związanymi z nią przerobami /NaOH,  $Cl_2$ , wapno bielące, płyny bielące, podchloryny i chlorały/. Inne metody elektrochemiczne albo były opisane wyżej /karbid, fosfor/, albo należą do kursu elektrochemii technicznej. Tamże znajduje się szczegółowy opis elektrolizy soli stopionych /Na, Al, Mg, etc./.

Elektroliza roztworów soli.

Uwagi ogólne: Elektrolizujemy głównie roztwór NaCl w celu otrzymania NaOH i chloru. Musimy zawsze otrzymać równoważne ilości tych obu produktów. Zbyt chloru jest bardzo ograniczony i o wiele mniejszy niż zbyt alkali. Dlatego do dziś jeszcze produkuje się alkalia z węglanów i wapna. Chloru już nie wytwarzamy innymi metodami, np. z HCl, bo mamy go za dużo z elektrolizy. Dziś raczej staramy się robić HCl z chloru /patrz prze-

mysł HCl/. Przy wyrobie alkalii obie wyżej wzmiankowane metody grają dziś rolę równorzędną.

### Podstawy teoretyczne elektrolizy.

**E n e r g i a c h e m i c z n a i e l e k t r y c z n a.** Te dwie formy energii dają się technicznie niemal ilościowo w siebie zamieniać, w przeciwstawieniu do energii cieplnej i mechanicznej. Zamiana energii chemicznej w elektryczną zachodzi w ogniwach. Nie stosujemy ich w technice na szerszą skalę, ze względu na duże koszty zużywanych materiałów. Marzeniem energetyków jest ogniwo paliwowe, przekształcające energię chemiczną CO lub C na elektryczną przez spalenie w tlenie. W prównaniu do urządzeń paleniskowych, kotłowych, turbinowych i elektrycznych współczynnik wydajności był by kilka razy większy /wydajność kotła do 80%, turbiny parowej ok. 30%, prądnicy ok. 90%, wydajność ogólna całej instalacji:  $0,8 \cdot 0,3 \cdot 0,9 = 0,216$ , wydajność ogniwa = około 1,0/.

W elektrolizie zamienia się energia elektryczna w chemiczną, również z bardzo wysokim współczynnikiem wydajności.

**R ó w n o w a ż n i k i e n e r g e t y c z n e.**  
Wystarczy zapamiętać równoważniki następujące:

$$\begin{aligned} 1 \text{ cal /gramowa/} &= 4,18 \text{ watt.sek. /joule 'a/, lub} \\ 1 \text{ watt.sek.} &= 0,24 \text{ cal. /gramowej/} \\ R &= 1,98 \text{ cal.} = \text{ok. } 2 \text{ cal.} \end{aligned}$$

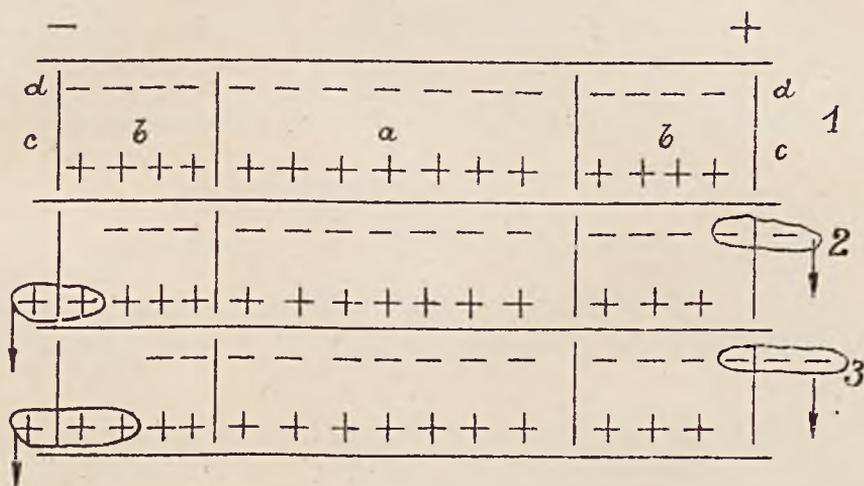
Przy pomocy tych liczb można rozwiązać każde zagadnienie.

**D y s o c j a c j a e l e k t r o l i t y c z n a.**  
Wedle dawnej teorii Arrhenius'a elektrolity po rozpuszczeniu w wodzie dysocjują na jony nie całkowicie, a w części  $\alpha$  / $\alpha$  = stopień dysocjacji/. Wedle nowej teorii dysocjacji elektrolity dysocjują całkowicie, tylko pewna część jest zdezaktywowana przez przyciąganie elektrostatyczne jonów. Od obu teorii istnieją odstępstwa w praktyce. Dla naszych celów wystarczy teoria dawniejsza.

Przenoszenie prądu przez jony odbywa się wskutek przyciągania ich do elektrod i utraty ładunków na elektrodach.

Prawo Faradaya. Równoważnik chemiczny przenosi stale jednakową ilość elektryczności = 96500 Coul/gr. równoważnik. Prawo to stosuje się do roztworów i do soli stopionych.

Szybkość wędrówki jonów /Rys. 240/. Różne jony wędrują z różnymi szybkościami. Najszybciej wędrują jony  $H^+$  i  $OH^-$ . Dzięki wędrówce jonów



Rys. 240.

stężenie w bezpośredniej bliskości elektrod zmienia się i to wprowadza komplikacje do elektrolizy. Schemat /1/ wyobraża elektrolizer. Przestrzeń /a/ odpowiada cieczy w pewnej odległości od elektrod, przestrzenie /b/ /c/ wyobrażają przestrzeń w bezpośredniej bliskości elektrod, same elektrody oznaczane są przez /d/. Przed włączeniem prądu /stan 1/ stężenia jonów są jednakowe w całej cieczy. Ilość anionów  $-$  i kationów  $+$  jest wszędzie równoważna i jednakowa. Po włączeniu prądu jony dążą do elektrod. Niech szybkości kationu i anionu będą równe /stan 2/. Wydzielają się na elektrodach równe ilości jonów  $+$  i  $-$ , stężenie przy obu elektro-

dach zmienia się jednakowo /maleje do 3/4 pierwotnego, jeśli stosunki są takie, jak na rysunku/. Gdy szybkości będą różne /stan 3/, to też wydziela się na elektrodach równe ilości jonów, ale stężenia nie zmieniają się jednakowo /do 2/4 i do 3/4, jak na rysunku/. Stężenie maleje silniej przy tej elektrodzie, do której dąży jon mniej ruchliwy. Badał te rzeczy Hitterf.

Szybkość jonów zależy od ich natury, natury rozpuszczalnika, napięcia i temperatury.

I l o ś c i o w e   s t o s u n k i   e n e r g e t y c z n e   w   o g n i w a c h . Nie zawsze zamiana energii chemicznej na elektryczną zachodzi ilościowo. Czasem wydziela się przy tym, lub pochłania ciepło. Jeśli ciepło się wydziela, to energia elektryczna wytwarza się w ilości mniejszej od zużytej energii chemicznej i na odwrót. Ujmuje to wzór termodynamiczny:

$$W = U + T \frac{dW}{dT} \quad / \text{Helmholtz 'a}/$$

U jest energią całkowitą układu /en. chemiczną/

W " " swobodną /zamienioną na energię elektryczną/, równoważną pracy maksymalnej, jaką układ może wykonać.

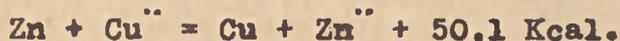
$\frac{dW}{dT}$  jest współczynnikiem charakterystycznym dla każdego ogniwa, decyduje on, czy W jest większe, mniej-

sze czy równe U. Jeśli  $\frac{dW}{dT} = 0$ , to  $U = W$  i zamiana

energii chemicznej w elektryczną jest ilościowa. Taki wypadek zachodzi w ogniwie Daniell a, co było powodem nieporozumień i fałszywego uogólniania wzoru:  $U = W$ .

P o t e n c j a l   o g n i w a ,   d l a   k t ó r e g o    $\frac{dW}{dT} = 0$ .

Energia chemiczna reakcji jest znana np.



Ponieważ zamienia się ona ilościowo na elektryczną, więc:

$$50100 = \frac{\pi}{\text{Volt}} \cdot 2 \cdot 96500 \cdot 0,24$$

potencjał ładunek coul. równoważnik term.  
Volt volt.coul.

Stąd oblicza się:  $\pi = 1,087$  volt, co zgadza się z doświadczeniem.

Potencjał ogniwa, dla którego  $\frac{dW}{dT} \neq 0$  da się obliczyć z ciepła reakcji tylko wtedy, jeśli się zna wielkość  $\frac{dW}{dT}$ .

$\frac{dW}{dT}$  pozostaje w zależności od  $\frac{d\pi}{dT}$ , mianowicie:

$W = \pi \cdot n F$  więc gdy  $\frac{dW}{dT} > 0$ , to  $\frac{d\pi}{dT} > 0$  i stała na odwrót.

Gdy  $\frac{d\pi}{dT} > 0$  i  $\frac{dW}{dT} > 0$  to ogniwo dostarcza więcej

energii elektrycznej, niż zużywa chemicznej i podczas pracy oziębia się, czerpiąc energię z otoczenia.

Gdy  $\frac{d\pi}{dT} < 0$ , to ogniwo ogrzewa się podczas pracy.

**T e o r i a o s m o t y c z n a o g n i w a /Nernst'a/.** Istnieje analogia między przechodzeniem metalu w jony podczas elektrolizy lub wytrącaniem się jego na elektrodzie, a rozpuszczaniem się względnie wytrącaniem soli z roztworu. Sól ma swą prężność roztwórczą równą ciśnieniu osmotycznemu jej jonów i cząsteczek w roztworze nasyconym. Gdy ciśnienie osmotyczne jest mniejsze od prężności roztwórczej, to sól przechodzi do roztworu. Podobnie jest z metalem zanurzonym do roztworu swej soli. Tu też istnieje ciśnienie osmotyczne jonów /p/ i prężność roztwórcza metalu /P/, który dąży do wysyłania jonów do roztworu i wskutek tego ładuje się

względem niego ujemnie. Potencjał, do którego ładuje się elektroda zależy od stężenia jonów w roztworze, bowiem prężność roztwórcza jest stała w stałej temperaturze, a ciśnienie osmotyczne zależy od stężenia. W stanie równowagi jedno równa się drugiemu. Równowaga między jonami w roztworze, a elektrodą naładowaną różnoimiennie, ustala się bardzo szybko pod wpływem elektrostatycznego przyciągania się ładunków. Wytwarza się podwójna warstwa elektryczna na granicy metalu i cieczy. Jeśli połączyć dwie elektrody np. Cu w roztworze  $\text{CuSO}_4$  z Zn w roztworze  $\text{ZnSO}_4$ , to pomijając bardzo małą różnicę potencjałów między stykającymi się roztworami otrzymamy różnicę potencjałów między Zn i Cu. Ta elektroda będzie ujemną, która ładuje się do wyższego potencjału ujemnego względem cieczy, tutaj Zn. Prąd z zewnątrz ogniwa płynie od Cu  $/+ /$  do Zn  $/- /$ , wewnątrz na odwrót. Zn przechodzi w jony  $\text{Zn}^{++}$ , a jony  $\text{Cu}^{++}$  w Cu. Praca przy tym wykonana da się obliczyć przez analogię do wzoru osmotycznego, ze wzoru Nernst a:

$$W = RT \ln \frac{P}{p} \quad /1/$$

ale  $W = \Pi \cdot nF$ , więc  $\Pi \cdot nF = RT \ln \frac{P}{p}$

$$\Pi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} \quad /2/$$

Podstawiając wielkości stałe liczbami, otrzymamy:

$R = 8,316 \text{ watt.sek. /albo volt.coul/}$ .

$T = 273+18^\circ \text{ /temp.pokojowa/}$ .

$F = 96500 \text{ coul.}$

$$\Pi = \frac{0,0577}{18} \frac{P}{n} \lg \frac{P}{p} \quad /3/$$

$\ln = 2,303 \lg$ .

S i ł a e l e k t r o b o d ź c z a o g n i w a równa jest różnicy potencjałów między elektrodami, gdy prąd nie płynie. Gdy prąd płynie, to jest ona większa od różnicy potencjałów między elektrodami o spadek napięcia wewnątrz ogniwa, tj. o iloczyn  $i \cdot r$ , w którym  $i$  jest natężeniem prądu, a  $r$  oporem wewnątrz -

nym ogniwa.

Umowa określająca znaki algebraiczne.

Nie należy z góry przypisywać żadnego znaku potencjałowi elektrody, a oznaczyć go w wyniku działań algebraicznych dokonanych na podstawie wzoru /3/. Na temat znaków istnieje wiele nieporozumień, nawet poważne podręczniki nie są od nich wolne i przyczyniają się do wytwarzania chaosu. By tego uniknąć, przyjmiemy umowę, która pozwoli określić znak elektrody w sposób jednoznaczny.

Gdy elektroda podczas pracy ogniwa wysyła kationy do roztworu /jak np. Zn w ogniwie Daniell a/, wówczas przypisujemy jej znak - /ładunek metalu/; gdy kationy z roztworu wyładowują się na elektrodzie /jak np. Cu w ogniwie Daniell a/, to przypisujemy jej znak +. W ten sposób uzgadniamy znakowanie elektrod z powszechnie przyjętym znakowaniem ładunków elektrycznych. Konsekwencją tej umowy jest wprowadzenie do wzoru /3/ współczynnika -1, gdyż wyrażenie  $\Pi_{18}$  musi mieć na mocy naszej umowy znak -, gdy  $P > p$ , tj. gdy jony metalu przechodzą do roztworu, oraz musi mieć znak +, gdy  $P < p$ . Wzór przybierze postać:

$$\Pi_{18} = - \frac{0,0577}{n} \lg \frac{P}{p} \quad /4/$$

Na podstawie tego wzoru możemy obliczać zarówno wielkość, jak i znak potencjału elektrody, o ile znamy wartość  $P$  i  $p$ . Niestety, nie znamy sposobu mierzenia  $P$ , a pomiary  $p$  są trudne i niedokładne. Przekształcamy zatem nasz wzór, wiedząc, że  $p$  jest proporcjonalne do stężenia  $C$ :

$p = k C$ , gdzie  $k$  jest stałą.

$$\Pi_{18} = - \frac{0,0577}{n} \lg \frac{P}{kC} = - \frac{0,0577}{n} \lg \frac{P}{k} + \frac{0,0577}{n} \lg C;$$

wielkość:  $-\frac{0,0577}{n} \lg \frac{P}{k}$  - jest stała dla danego metalu, nazwiemy ją potencjałem elektrolitycznym i ozna-

czymy  $\tilde{\Pi}_0$ :

$$\tilde{\Pi}_{18} = \tilde{\Pi}_0 + \frac{0,0577}{n} \lg C \quad /5/$$

Chcąc zrozumieć znaczenie  $\tilde{\Pi}_0$ , podstawimy  $C = 1$ . Wtedy  $\lg C = 0$  i  $\tilde{\Pi}_{18} = \tilde{\Pi}_0$ . Jest to zatem potencjał elektrody zanurzonej do roztworu soli o stężeniu = 1. Jako stężenie = 1 umówimy się przyjąć stężenie jonów 1 mol/litr. Gdyby przyjąć inną umowę, zmieniło by się  $K$ . Nie troszczymy się tu o bezwzględną wartość potencjału elektrolitycznego, lecz przyjmujemy, że dla wodoru wynosi on 0. Przez kombinacje elektrody wodorowej z innymi elektrodami, można wyznaczyć dla nich potencjały elektrolityczne w skali względnej; niektóre z nich przedstawia następująca tablica:

Elektroda:	Na	Zn	Fe	Pb	H <sub>2</sub>	Cu	O <sub>2</sub>	Hg
$\tilde{\Pi}_0$ volt:	-2,71	-0,76	-0,43	-0,12	0 +	0,34 +	0,41 +	0,85
						Cl <sub>2</sub>	Au	
						+ 1,36	+1,50	

**P r z y k ł a d 20.** Obliczenie potencjałów elektrod i siły elektrobodźczej ogniwa Daniell a przy stężeniu  $\text{CuSO}_4$  i  $\text{ZnSO}_4$  jednonormalnym, a zatem półmolarnym:

Dysocjacja na jony zachodzi w 20%, stężenie jonów w roztworze wyniesie:  $0,5 \cdot 0,2 = 0,1$ .

$$\tilde{\Pi}_{\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,0577}{2} \lg 0,1 = 0,34 - 0,029$$

$$\tilde{\Pi}_{\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,0577}{2} \lg 0,1 = -0,76 - 0,029$$

$$\Pi = 0,34 - 0,029 + 0,76 + 0,029 = + 1,1 \text{ v.}$$

lub:  $\Pi = - 0,76 - 0,029 - 0,34 + 0,029 = - 1,1 \text{ v.}$

Gdyby stężenia roztworów  $\text{ZnSO}_4$  i  $\text{CuSO}_4$  były różne, wówczas wyrażenia:

$$\frac{0,0577}{2} \lg c \text{ były by różne i wynik}$$

okazał by się inny.

S i ł a e l e k t r o b o d ź c z a e l e k t r o d y g a z o w e j. Elektroda gazowa musi mieć pośrednika metalowego między gazem i cieczą, bo sam gaz nie przewodzi elektryczności i nie daje jonów w zetknięciu z roztworem. Takim pośrednikiem może być platyna omywana strumieniem wodoru, lub innego gazu. Prężność roztwórcza gazu na powierzchni elektrody zależy od jego ciśnienia.

Przyjmujemy umowę, że pod ciśnieniem 1 atmosfery potencjał elektrolityczny dla wodoru = 0. Takie warunki pracy mamy zwykle przy elektrolizie.

$$\Pi_{18} = - \underbrace{\frac{0,0577}{n} \lg \frac{p}{k}}_{\pi_0} + \frac{0,0577}{n} \lg c$$

D l a w o d o r u przy  $p = 1 \text{ atm. } \pi_0 = 0$  i  $n = 1$ :

$$\Pi_{18} = 0,0577 \lg C_H$$

albo ze względu na 1 cząsteczkę wodoru, z której powstają dwa jony:

$$\Pi_{18} = \frac{0,0577}{2} \lg C^2_H$$

Przykład 21.

Obliczenie potencjału elektrody wodorowej w elektrolizie kwaśnym, obojętnym i zasadowym.

a/ Ciśnienie wodoru = 1 atm.  $P_H = 0$  /np. 2 N  $H_2SO_4$  w 50% zdysocjowany/:

$$\pi_{18} = 0 + 0,0577 /- P_H/ = 0.$$

b/ Ciśnienie wodoru = 1 atm.  $P_H = 7$  /odczyn obojętny/

$$\pi_{18} = 0 + 0,0577 /- 7/ = -0,406 \text{ v.}$$

c/ Ciśnienie wodoru = 1 atm.  $P_H = 14$  /np. 1,1 N KOH, 90% dysocjacji/:

$$\pi_{18} = 0 + 0,0577 /- 14/ = - 0,812 \text{ v.}$$

D l a t l e n u wzór ulegnie zmianie, ponieważ tlen daje aniony, a nie kationy, jak wodór. Zgodnie z umową i przyjętym znakowaniem ładunków elektrycznych znak ładunku elektrody musi ulec zmianie na przeciwny.

Piszemy zatem:

$$\pi_{18} = \pi_0 + 0,0577 \lg \frac{1}{C_{OH}'},$$

albo ze względu na 1 cząsteczkę tlenu, z której powstają 4 jony  $OH'$  wedle:  $O_2 + 4 e + 2 H_2O = 4 OH'$ :

$$\pi_{18} = \pi_0 + \frac{0,0577}{4} \lg \frac{1}{C_{OH}'^4}$$

P r z y k ł a d 22. Obliczenie potencjału elektrody tlenowej w elektrolizie kwaśnym etc.

a/ Ciśnienie tlenu = 1 atm.  $\pi_0 = 0,41 \text{ v.}$   $P_H = 0$ ;

$$\pi_{18} = 0,41 + 0,0577 \cdot 14 = 1,22 \text{ v.}$$

/gdz  $P_H = 0$ , to  $C_{OH}' = 10^{-14}$ /.

D l a c h l o r u, który też tworzy aniony, wzór będzie miał postać analogiczną, jak dla tlenu.

Wydajność elektrolizy.

N a p i ę c i e p r z y e l e k t r o l i z i e.  
 Elektroliza jest procesem odwrotnym do powstawania prądu w ogniwie. Ważną jest rzeczą ustalić, jakie napięcie jest niezbędne do elektrolizy. Wielkość jego zależy od kilku czynników: 1/ od natury elektrod i elektrolitów, 2/ od stężeń elektrolitów, 3/ od procesów zachodzących podczas elektrolizy w pobliżu elektrod i na elektrodach /polaryzacja i nadnapięcie/, 4/ od temperatury.

P r z y k ł a d a/ Elektroliza  $\text{CuSO}_4$  między elektrodami Cu /Rys. 241/. Z początku niemal zerowe napięcie wystarcza, by elektroliza nastąpiła. Różnic potencjałów między elektrodami nie ma i tyle miedzi rozpuszcza się w jednostce czasu, ile się wytrąca. Po pewnym czasie nastąpi zmiana stężeń koło anody i katody, dzięki niejednakowej ruchliwości jonów  $\text{Cu}^{++}$  i  $\text{SO}_4^{--}$ . Powstanie ogniwo stężeńowe o jednej elektrodzie z Cu w rozcieńczonym  $\text{CuSO}_4$ , a drugiej z Cu w stężonym  $\text{CuSO}_4$ :

$$\left. \begin{aligned} \pi'_{18} &= \pi_0 + \frac{0,0577}{2} \lg C_1 \\ \pi''_{18} &= \pi_0 + \frac{0,0577}{2} \lg C_2 \end{aligned} \right\} \pi_{18} = \pi'_{18} - \pi''_{18} = \frac{0,0577}{2} \lg \frac{C_1}{C_2}$$

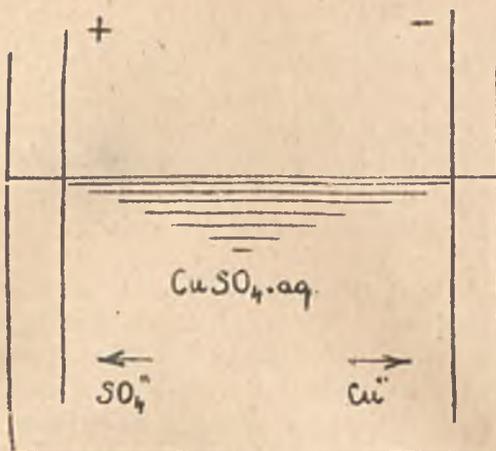
Potencjał  $\pi_{18}$  musi być przewyższony przez napięcie przyłożone. Napięcie to wzrasta do pewnej granicy. Można je obniżyć przez mieszanie cieczy.

P r z y k ł a d b/ Elektroliza  $\text{ZnCl}_2$  między elektrodami z Pt: wydziela się  $\text{Cl}_2$  i Zn. Powstaje ogniwo chlorowo-cynkowe o napięciu:  $1,36 - /-0,76/ = 2,12$  volt, elektroliza może pójść dopiero powyżej napięcia 2,12 volt.

P r a w o O h m a p r z y e l e k t r o l i z i e nie stosuje się dla małych napięć, tj. nie ma proporcjonalności między  $v$ , a  $i$ . Stosuje się ono dopiero od pewnego  $v$  /na odcinku prostym, Rys. 242/.

P o l a r y z a c j a i n a p i ę c i e r o z k ł a d o w e . Pod polaryzacją rozumiemy powyżej opisane zjawiska, warunkujące, że elektroliza może zacząć się dopiero powyżej pewnego napięcia przyłożone-

go. Są one odwracalne, np. można w ogniwie Daniell'a prowadzić prąd na odwrót, od miedzi do cynku i wytrącać Zn, a rozpuszczać Cu, jeśli przewycięży jego siłę elektrobodźczą przez przyłożenie większego napięcia skierowanego przeciwnie do napięcia ogniwa. Siła elektrobodźcza ogniwa jest wtedy siłą elektrobodźczą polaryzacji. Napięcie, powyżej którego teoretycznie może zajść elektroliza, nazywamy napięciem



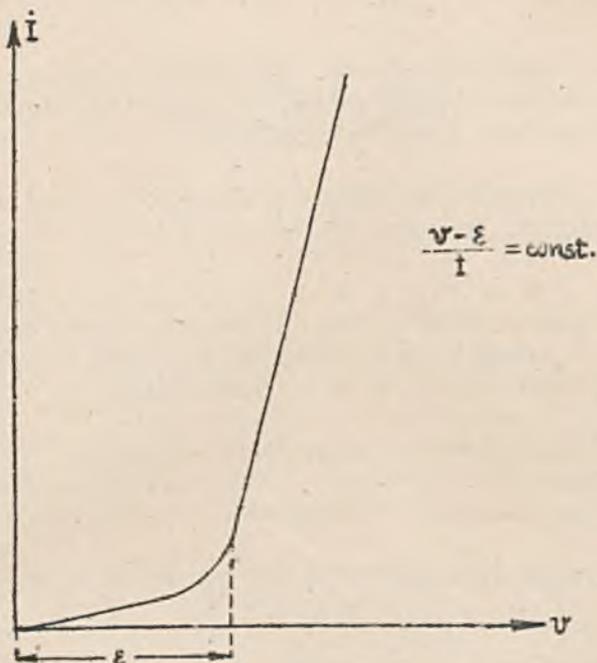
Rys. 241.

rozkładowym. Można je obliczyć z wzorów /5/ - /7/. Ze wzrostem temperatury zmniejsza się ono.

**N a d n a p i ę c i e .** Oprócz zjawisk odwracalnych na elektrodach /polaryzacja/, dla przewyciężenia których musimy rozporządzać napięciem rozkładowym, zachodzą zjawiska nieodwracalne, zwłaszcza gdy wydzielają się gazy. Stopień w jakim one zachodzą zależy od natury elektrod i elektrolitu, oraz w bardzo dużej mierze od stanu powierzchni elektrod. Wynikiem tego jest powstawanie pewnego dodatkowego napięcia sumującego się z napięciem rozkładowym. Nosi ono nazwę nadnapięcia. Aby poprowadzić elektrolizę należy przewyciężyć napięcie rozkładowe + sumę nadnapięć na elektrodach.

**W p ł y w r ó ż n y c h c z y n n i k ó w n a n a d n a p i ę c i e .**

Powierzchnia elektrod: im powierzchnia jest gładsza, tym nadnapięcie wyższe. Np.  $H_2$  na platynie pokrytej czernią platynową ma nadnapięcie 0,07 volta, na platynie gładkiej 0,65 v, na rtęci 1,3 v.



Rys. 242.

Gęstość prądu zwiększona zwiększa nadnapięcie, np. znaleziono w pewnym wypadku dla  $H_2$  na rtęci przy  $0,001 \text{ amp/cm}^2$ : 1,08 v; przy  $0,01 \text{ amp/cm}^2$ : 1,19 v; przy  $0,1 \text{ amp/cm}^2$ : 1,30 volta. Okoliczność ta jest szczególnie ważna w praktyce.

Temperatura podwyższona zmniejsza nadnapięcie.

Uwagi ogólne: powstawanie nadnapięcia związane jest z szybkością pewnych procesów zachodzących na elektrodach, np. z łączeniem się wyzwolonych atomów na cząsteczki gazu. Proces ten przebiega dość wolno i aby go przyśpieszyć, trzeba dodać energii w postaci nadnapięcia. Nادنapięcia nie stanowią cech stałych elektrody i zależą od wielu czynników.

Straty energii przy elektrolizie zależą od strat napięcia oraz natężenia

nia i równe są sumie strat napięcia x natężenie + straty natężenia x napięcie.

Straty napięcia: 1/ nadnapięcie, 2/ opór elektrolitu + opór elektrod + opór styków + opór doprowadzeń /przewodów/. Dostarczają one ciepła Joule a.

Straty natężenia: natężenie zużyte na wydzielanie produktów ubocznych, np.  $O_2$  wraz z  $Cl_2$ .

W y d a j n o ś ć e n e r g e t y c z n a jest stosunkiem energii wykorzystanej /teoretycznie potrzebnej do elektrolizy/ do energii włożonej w postaci prądu x napięcie sieci. Wyraża się ją w procentach.

$$\text{Wydajność energ.} = \frac{\text{nap.rozkładowe} \cdot \text{natężenie teoret.}}{\text{nap.przyłożone} \cdot \text{natężenie rzeczyw.}} \cdot 100\%$$

Wydajność energetyczną można rozbić na wydajność napięciową i prądową:

Wydajność napięciowa. Jest to stosunek napięcia rozkładowego do napięcia rozkładowego + straty napięcia.

Wydajność prądowa jest to stosunek prądu zużytego do rozkładu na produkty pożądane /np. na  $Cl_2$  i  $NaOH$ / do prądu całkowitego /zużytego na  $Cl_2$ ,  $NaOH$ ,  $H_2$  i  $O_2$ /.

Wydajność energetyczna = iloczynowi tych dwóch wielkości. P r z y k ł a d : napięcie teoretyczne: 1,7 v = sumie napięć anodowego i katodowego /z tablic/. Nadnapięcie: 0,8 volta = sumie nadnapięć katodowego i anodowego spadek napięcia na oporach: 0,3 v. wydajność napięciowa: /1,7:2,8/.100%. Wydajność prądowa: 90% /z praktyki/. Wydajność energetyczna : /1,7:2,8/.0,9.100% = 54%.

Z w i ę k s z e n i e w y d a j n o ś c i p o l e g a na zmniejszaniu strat. Staramy się:

1/ Zmniejszyć nadnapięcie przez zmniejszenie gęstości prądu, dobór materiału i powierzchni elektrod,

podwyższenie temperatury.

2/ Zmniejszyć opór elektrolitu przez podwyższenie temperatury, zwiększenie stężenia, zmniejszenie odstępów między elektrodami.

3/ Zmniejszyć opór elektrod, styków i przewodów, co gra tym większą rolę, im natężenie jest większe; zmniejszyć opór przepon.

Można przyjąć za zasadę: stosujemy małą gęstość prądu, wysoką temperaturę, małe opory omowe, odpowiedni dobór elektrod ze względu na nadnapięcie. Istnieją jednak wypadki, że musimy odstąpić od zasad powyższych, mając na oku cele specjalne /patrz metody rtęciowe/. Jako przykład racjonalnej i nieracjonalnej elektrolizy przytoczyć można elektrolityczne otrzymywanie wodoru:

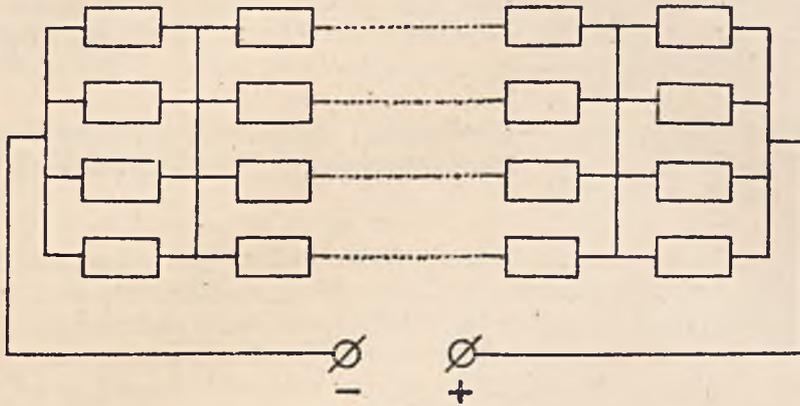
a/ Stosujemy mocny kwas, lub żug, elektrody blisko, nie gładkie /nadmapięcie 0,3 v/, temperaturę wysoką. Wtedy napięcie teoretycznie = 1,23 v; nadmapięcie 0,3 v; opory ok. 0,4 v. Razem  $v = \text{ok. } 2 \text{ voltów}$ . Wynik jest bliski teoretycznego.

b/ Katoda z rtęci, anoda z platyny gładkiej, elektrody daleko od siebie, duża gęstość prądu. Napięcie teoretyczne = 1,23 v; nadmapięcie dla  $\text{H}_2$  na Hg: 1,3 v; nadmapięcie dla  $\text{O}_2$  na Pt: 1,46 v. opory ok. 1 v. Razem  $v = \text{ok. } 5,0 \text{ volt}$ .

Części składowe instalacji.

**Ź r ó d ł o p r ą d u:** prądnicą powinna dawać odpowiednie napięcie. Elektroliza wymaga napięć niskich, a dużych natężeń, rzadko przekracza się 6 voltów. Gdy napięcie sieci jest wysokie, np. 220 voltów, to trzeba łączyć elektrolizery szeregowo, co unieruchamia całe urządzenie w razie zepsucia się jednego. Prądnicę na niskie napięcie pracują nieekonomicznie, dlatego stosuje się napięcie względnie wysokie /np. 110 volt/ i łączy elektrolizery w grupy. W każdej grupie połączenie jest równoległe, grupy łączy się w szereg w takiej ilości, by na każdą z nich przypadało napięcie odpowiadające napięciu robocznemu elektrolizera

/Rys.243/.



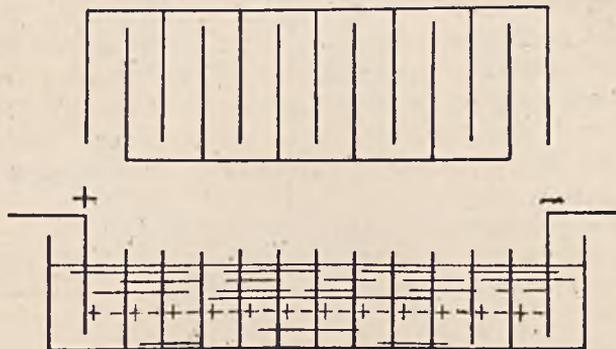
Rys. 243.

Stosując ten system można wyłączać pojedyncze elektrolizery, nie zakłócając biegu pozostałych. Natężenie prądu zależy od ilości elektrolizerów w grupie i natężenia w każdym z nich.

**E l e k t r o l i z e r y .** Ważną rzeczą jest dobranie wymiarów aparatów. Jeśli chcemy elektrolizować na gorąco, co jest korzystne ze względu na małe straty, to pracujemy kosztem ciepła Joule'a. Budujemy elektrolizery duże, bo mają one mniejszą powierzchnię w stosunku do objętości, niż małe /zasada ogólna/, oraz izolujemy je termicznie. Elektrolizery małe budujemy tam, gdzie zależy nam na niskiej temperaturze /met. rtęciowa/ i dużym nadnapięciu.

**E l e k t r o d y .** Rozstawienie i kształt zależy od pożądanej gęstości prądu. Gdy zależy na małej ilości naczyń, to stosuje się elektrody dwubiegunowe, tj. szeregi płyt w tym samym naczyniu między dwiema elektrodami połączonymi z siecią prądu. Każda taka blacha jest z jednej strony elektrodą - a z drugiej + /Rys.244./.

Odległość elektrod ma duży wpływ na opór elektrolizera, staramy się ją zmniejszać.



Rys. 244.

Na rogach i kantach gęstość prądu jest większa, niż na płaskiej powierzchni, dlatego mogą tam przebiegać procesy niepożądane. Staramy się, aby stosunek powierzchni tych miejsc do powierzchni całkowitej był możliwie mały.

**Materiał:** służą tutaj metale, np. Cu, Fe, Pt, są one dobre ze względu na mały opór, nie zawsze jednak odporne na działanie chemiczne produktów elektrolizy, np.  $\text{Cl}_2$  lub  $\text{O}_2$ .

Platyna jest odporna, ale droga.

Grafit ma mały opór, jest tani i odporny na czynniki chemiczne, ale porowaty. Roztwór w porach nie wyrównywa stężenia tak szybko, jak w całym płynie i powstają inne warunki wewnątrz elektrody. Np. przy elektrolizie  $\text{NaCl}$  wydziela się tlen, który spala węgiel, pory się powiększają, elektroda się niszczy, gazy zanieczyszczają się  $\text{CO}_2$ . Drugim minusem jest kruszenie się, co może powodować tworzenie się ogniw lokalnych, np. w metodzie rtęciowej.

**Magnetyt.** Elektrody magnetytowe są odporne na  $\text{Cl}_2$  i tańsze od platynowych, ale mają duży opór i dają straty prądu. Używa się je w postaci cienkiej warstwy na korpusie z miedzi. Przygotowują się przez stopienie  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  w piecu elektrycznym, wytworzenie "skorupy", którą od wewnątrz wylewa się miedzią.

P r z e p o n y, czyli przegrody porowate między przestrzenią katodową i anodową przepuszczają jony wędrujące ku elektrodom, ale utrudniają mieszanie się roztworu. Przeciwdziałają też mieszaniu się wydzielonych gazów i dostępowi ich do drugich elektrod, gdzie mogły by powodować reakcje wtórne, /np. reakcja  $\text{OH}'$  z  $\text{Cl}_2$ /. Przepony nie powinny zatykać się szlamem. Jako materiał najczęściej stosuje się azbest, azbest pokryty  $\text{BaSO}_4$ , albo cement porowaty, tj. zarobiony wodą z  $\text{NaCl}$  i po związaniu wypłukany w wodzie; zostają w nim pory po kryształkach soli.

### Elektroliza roztworu $\text{NaCl}$ i $\text{KCl}$ : Procesy elektrochemiczne:

Można je podzielić na procesy główne zachodzące na katodzie i anodzie, oraz na procesy uboczne, wynikiem z reakcyj wtórnych i wędrówki jonów.

P r o c e s y n a k a t o d z i e : Roztwór zawiera początkowo jony:  $\text{Na}'$ ,  $\text{Cl}'$ ,  $\text{H}'$ ,  $\text{OH}'$ , te ostatnie spełniają warunek:  $\frac{[\text{H}']}{[\text{OH}']} = 10^{-14}$  /liczba zaokrąglona/. Do katody dążą kationy, tj.  $\text{Na}'$  i  $\text{H}'$ . Napięcie rozkładowe dla  $\text{Na}'$  wynosi - 2,71 v, dla wodoru w roztworze obojętnym - 0,41 v, zatem nie wydzielili się sól, a wodór. Jeżeli celem jest otrzymanie sodu, nie wodoru, to trzeba obniżyć  $\pi$  dla  $\text{Na}'$  poniżej  $\pi$  dla  $\text{H}'$ . Pomaga nam nadnapięcie dla wodoru na rtęci, oraz fakt, że sól rozpuszcza się w rtęci na amalgamat, który ma mniejszy potencjał względem roztworu  $\text{NaCl}$  niż sam sól. Potencjał ten jest tym mniejszy, im bardziej rozcieńczony jest amalgamat. Dopiero nasycony roztwór sodu w rtęci ma taki sam potencjał, jak czysty sól. Stosujemy duże rozcieńczenia, około 0,02 %. Dla podwyższenia nadnapięcia dla wodoru stosuje się dużą gęstość prądu i obniżoną temperaturę. W ten sposób osiągamy, że napięcie dla sodu jest mniejsze od napięcia dla wodoru i wydzielą się sól na rtęci. Zawsze wydzielą się jednak obok sodu także i wodór, dzięki reakcji chemicznej  $\text{Na}$  z  $\text{H}_2\text{O}$ , oraz dzięki ogniwom lokalnym /p.n./.

Jeśli chcemy otrzymać wodór, a nie sól, stosujemy elektrodę z żelaza i temperaturę wysoką, dla zmniej-

szenia oporu cieczy.

Procesy na anodzie: wydziela się gazowy chlor, a wskutek wyładowywania się  $/OH'/$  także i tlen. Potencjał dla tlenu jest mniejszy, niż dla chloru, ale nad napięcie dla tlenu jest o tyle większe, że wydziela się chlor, ale zanieczyszczony tlenem. Przyczyną tego są zjawiska wtórne. Plagą anod jest tlen, który utlenia grafit i zanieczyszcza chlor. Grafit ma jednak zaletę małych nad napięć dla chloru i tlenu. Platyna i  $Fe_2O_3$  mają większe nad napięcia, ale nie niszczą się od tlenu i chloru.

Procesy wtórne polegają na reakcji produktów, tj. Na i  $Cl_2$  z elektrolitem i na wędrówce powstałych nowych jonów ku elektrodom, gdzie wydziela się nowe produkty, lub powstają nowe jony:

/1/ Na katodzie wydziela się wodór, więc ubywa jonów  $H^+$ , zatem aby  $/H'/ /OH'/ = const.$  musi wzrastać stężenie  $/OH'/$ . Roztwór staje się alkaliczny, jony  $OH'$  wędrują dość szybko do anody i dają tlen, w roztworze powstaje NaOH kosztem jonów  $H^+$  i  $Cl'$  wydzielonych na katodzie i anodzie,

/2/ Na anodzie chlor rozpuszcza się w wodzie i reaguje:



dalej:  $HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl'$  /ok.100%/ oraz  $HClO \rightleftharpoons H^+ + /ClO/'$  /bardzo słabo/.

Jony  $ClO'$  wędrują do anody i zubożniają się:

$6 ClO' + 6 e = 6 ClO$ ; te reagują z  $OH'$ :



Wydziela się tlen i powstaje jon chloranowy. To jest głównym źródłem wydzielania się tlenu na anodzie.

/3/ Wskutek wędrówki jonów jon  $OH'$  dąży do anody i spotyka się z  $HClO$ :

$\text{OH}' + \text{HClO} = \text{ClO}' + \text{H}_2\text{O}$ ; to powiększa ilość wydzielanego tlenu.

W p ł y w p o s t ę p u e l e k t r o l i z y n a z j a w i s k a w t ó r n e : W roztworze znajdują się z początku tylko jony  $\text{Cl}'$ ,  $\text{Na}'$ ,  $\text{OH}'$  i  $\text{H}'$  z wody /bardzo mało/. Wydziela się tylko  $\text{Na}$ , lub  $\text{H}_2$  i  $\text{Cl}_2$ . Z biegiem czasu zjawia się jon  $\text{ClO}'$  i jon  $\text{OH}'$  wędruje do anody. Następują reakcje /2/ i /3/, wydzielają się  $\text{Cl}_2$  i  $\text{O}_2$ , powstają jony  $\text{ClO}_3'$ . Stężenie  $\text{Cl}_2$  w wodzie staje się mniejsze, bo się wydzielają i inne produkty. Stężenie  $\text{Cl}'$  też maleje /jony  $\text{Cl}'$  wydzielają się jako  $\text{Cl}_2$ /, stężenie  $\text{OH}'$  rośnie. Wzrasta ilość wydzielonego tlenu, maleje ilość chloru. Ilość jonów  $\text{ClO}_3'$  osiąga maximum. Wraz ze wzrostem ilości tlenu wzrasta domieszka  $\text{CO}_2$  z grafitu.

### Zagadnienia techniczne elektrolizy na $\text{NaOH}$ i $\text{Cl}_2$ .

1/ W y d a j n o ś ć : oprócz czynników wyżej wymienionych /zmniejszenie oporów, nadnapięć/ grają rolę czynniki związane ze zjawiskami wtórnymi. Trzeba określić, które są ważniejsze, gdy chcemy ustalić kompromis.

Pierwszy przykład: podwyższenie temperatury zmniejsza opory i nadnapięcia, ale przy katodzie z rtęci chcemy mieć jak najwyższe nadnapięcie dla wodoru, więc wybieramy temperaturę niską.

Drugi przykład: gęstość prądu na anodzie winna być mała ze względu na wzrost nadnapięcia i straty, ale gdy stosujemy platynę, elektrody muszą być małe, bo platyna jest droga : gęstość prądu musi być duża.

Trzeci przykład : gdy chcemy uniknąć drogiej platyny i dużej gęstości anodowej, stosujemy grafit, ale wtedy mamy straty, przez kruszenie się go na rtęć i powstawanie ogniw lokalnych, zabierających sód do roztworu; gdy stosujemy  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , to powstają duże straty na opór elektrod.

2/ C z y s t o ś ć g a z ó w . Gdy chcemy mieć gazy czyste, stosujemy elektrody z  $\text{Pt}$  lub  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , stę-

żony roztwór NaCl, niską temperaturę zwalniającą ruch jonów, konstrukcję elektrolizera zapobiegającą mieszanii się cieczy anodowej z katodową i mieszanii się gazów /przepony, dzwony, ruch cieczy w kierunku przeciwnym do kierunku ruchu jonów OH', worki azbestowe do gazów etc./.

3/ C z y s t o ś ć i s t ę ż e n i e NaOH zależy od zasady budowy elektrolizera. Pod względem tym niezastąpione są metody rtęciowe, gdyż NaOH wytwarza się poza elektrolizerem z rtęci wolnej od Cl.

### Metody techniczne.

Zależnie od konstrukcji, aparaty dzielą się na:

1/ Rtęciowe z katodą rtęciową, anodą grafitową lub platynową, przy czym powstałą ortęć rozkłada się w innym naczyniu elektrochemicznie /met. Castner'a/ lub chemicznie /met. Solvay'a/ wodą; NaOH jest tutaj czysty.

2/ Przeponowe, w których przepona półprzepuszczalna zapobiega mieszanii się i dyfuzji cieczy katodowej /NaOH/ z anodową /HClO/. Elektrolizę trzeba przerywać wcześniej, NaOH zawiera dużo NaCl i jest rozcieńczony.

3/ Dzwonowe: jedna z elektrod /anoda/ znajduje się pod dzwonem, co zapobiega mieszanii się H<sub>2</sub> z Cl<sub>2</sub>. Warstwy cieczy o różnych ciężarach właściwych zapobiegają mieszanii się cieczy. Metody te zużywają dużo energii.

4/ Oparte na ruchu cieczy skierowanym przeciwnie do ruchu jonów OH'. Te ostatnie są obecnie najbardziej rozpowszechnione /np. met. Billiter'a-Siemens'a/, mogą być przeponowe /B-S/, albo bezprzeponowe, np. dzwonowa.

Metoda Castner'a, rtęciowa z elektrochemicznym rozkładem ortęci.

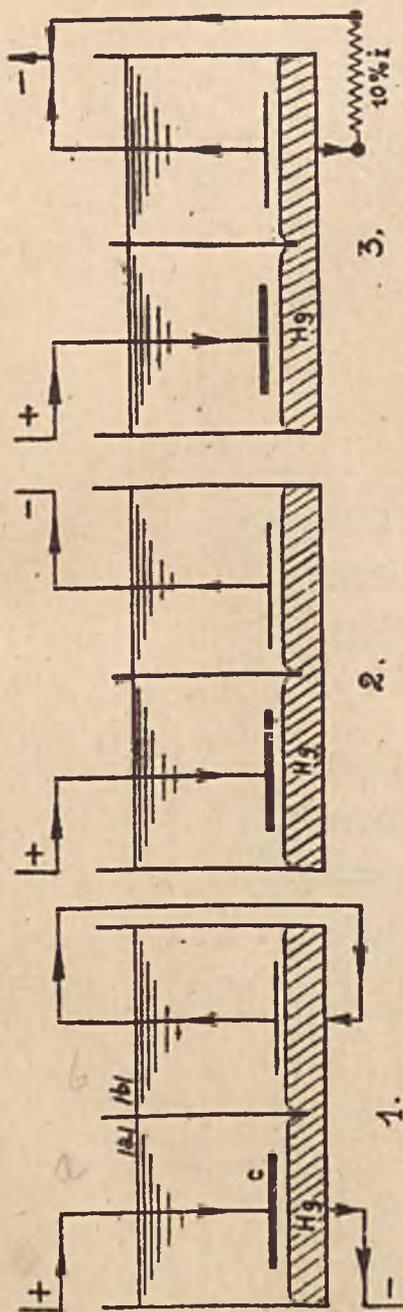
Przebieg czynności jest następujący:

1/ Oczyszczanie roztworów NaCl: bardzo szkodliwe

są jony metali szlachetniejszych niż sodu, bo wytwarzają amalgamaty tych metali i ogniwa lokalne, przy czym się wraca do roztworu. Są to zwłaszcza: Mg, Ca i Fe. Szkodliwe są siarczany, gdyż powodują reakcje wtórne na anodzie. Oczyszcza się roztwór, strącając np. chlorkiem baru, bez nadmiaru odczynnika. Roztwór musi być stężony.

2/ Elektroliza. Schemat ideowy 3 faz rozwoju elektrolizera przedstawia rys.245 /1/: Naczynie przedzielone jest na 2 części, rtęć ustawicznie cyrkuluje z części elektrolizującej /a/, do części rozkładającej /b/. Nagromadzony w niej sól po przedostaniu się do /b/ rozkłada się wodą i rtęć wraca do /a/. W części /a/ mamy katodę ze rtęci i anodę z węgla tuż nad nią, oraz stężony roztwór NaCl. W części /b/ mamy ogniwo z anodą z żelaza i katodą ortęciową. Dostarcza ono prądu w obwodzie /c/ kosztem rozkładu amalgamatu wodą.

/Rys.245 /2/ /Castner stara się wykorzystać siłę elektrobodźczą tego ogniwa, łącząc je w szereg z elektrolizerem. Ma ono dostarczać energii procesowi. Jednak tu były 2 wady: a/ proces dyfuzji sodu w rtęci był za wolny i aby wymusić szybkie rozłożenie ortęci, trzeba było powiększyć napięcie, zamiast je zmniejszyć o napięcie ogniwa. Nietylko, że nie dostarczało ono energii, ale ją zużywało. - b/ Wydajność sodu w elektrolizerze /a/ wynosi ok. 90% i prąd całkowity w części /b/ zużywa się w 90% na rozłożenie ortęci. Pozostałe 10% przeniesione jest przez jony  $\text{OH}^-$ , które wyładowują się na rtęci w postaci tlenu. Rtęć utlenia się na  $\text{Hg}_2\text{O}$ , który pokrywa jej powierzchnię, podwyższa napięcie i zużywa Hg. Aby tego uniknąć, należy usunąć 10% prądu przez bocznik /opór zewnętrzny/, co jest przedstawione na rys.245 /3/, /met. Kellner a /. Elektrolizer Castner a przedstawiony jest na rys.246 obok. Kołysze się przy pomocy mimośrodów z boku na bok i rtęć przelewa się z jednej strony na drugą. Wymiary są niewielkie /duże promieniowanie pożądane/: długość wynosi ok. 120 cm. Zawartość rtęci: ok. 45 kg., co czyni aparaturę kosztowną. Stosowanie anod z platyny było by tu za drogie, więc stosuje się grafit, którego wady są opisane wyżej. Samo naczynie jest zbudowane z łupku. Odległość anody od katody jest jak najmniejsza i wynosi ok. 1,5 cm.

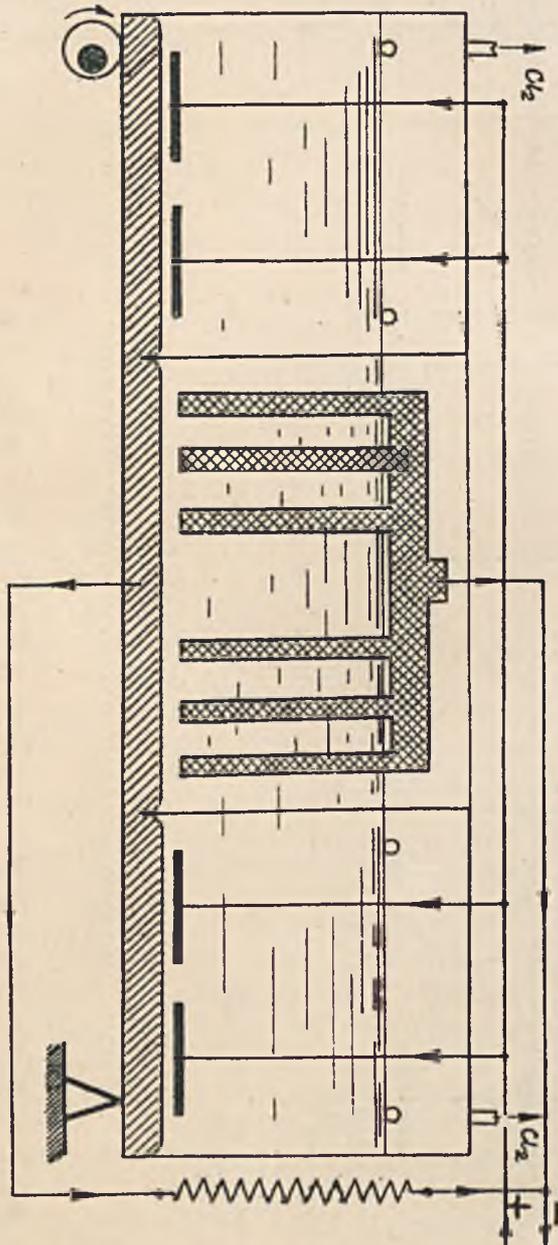


Rys. 245.

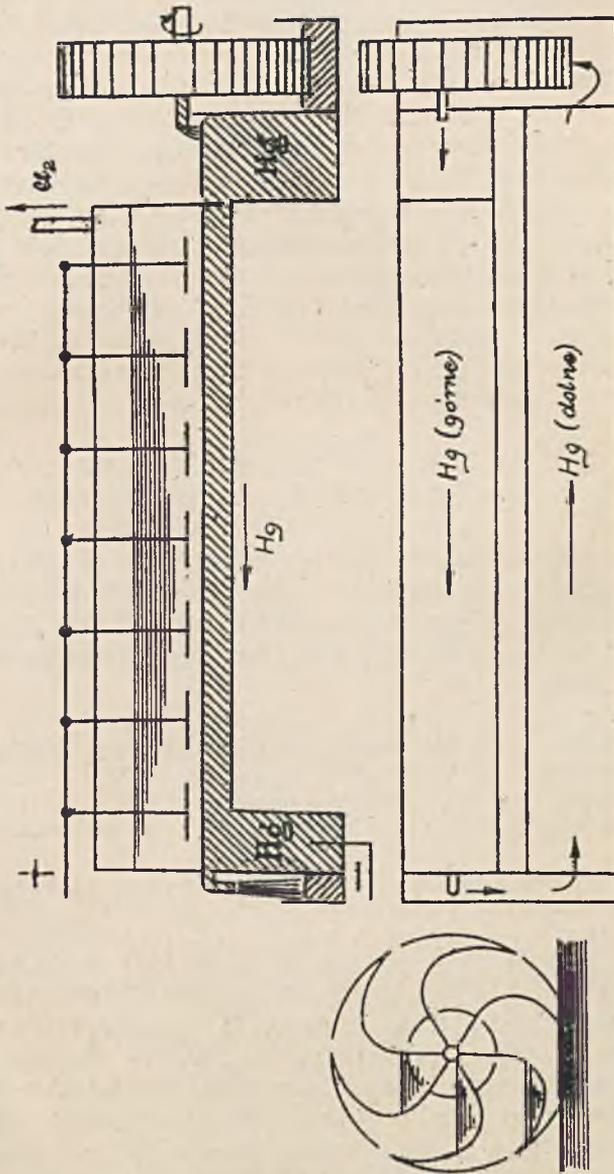
Dane elektryczne. Napięcie: 4,3 - 4,5 v., wydajność prądowa na katodzie 90%; zużycie mocy 3,2 KW/kg NaOH, jest duże z powodu niskiej temperatury.

Stężenie i czystość ługu są bardzo daleko posunięte. Ług jest 7,5 N., wolny od NaCl.

Czystość gazów: Chlor jest nieco zanieczyszczony wodorem /za przyczyną okruchów grafitu etc./, tlenu zasadniczo nie zawiera, chyba że proces idzie nieprawidłowo, tj. sól przechodzi do roztworu NaCl jako NaOH /za duże stężenie Na w ortęci, za wysoka temperatura sprzyjająca tej reakcji/. Procent tlenu nie może być za wysoki, bo będą powstawały wybuchy.



Rys. 246.



Fys. 247.

Metoda Solvay'a jest również rtęciowa, z chemicznym

rozkładaniem amalgamatu. Aparat posiada 2 koryta nachy-  
lone do poziomu w przeciwnych kierunkach. Rtęć cyrku-  
luje z górnego do dolnego, a potem podnoszona przez ko-  
ło czerpakowe /Rys. 247/ wraca do górnego. W górnym ko-  
rycie odbywa się elektroliza NaCl we współprądzie ze  
rtęcią, w dolnym rozkładanie ortęci wodą. Szybki prąd  
rtęci i niska temperatura nie dopuszczają do rozkładu  
w górnym korycie. Rozkład w dolnym następuje przy współ-  
udziale zawieszonych płyt żelaznych, tworzących z ortę-  
cią ogniwo spięte, w podwyższonej temperaturze /ok. 60°/.  
Solanka po dosyceniu wraca do procesu. Aparaty te są  
większe od Castnera i bardzo kosztowne /np. 1250 kg.  
Hg i 2 kg. Pt jako anody/. Pewien koszt stanowi rów-  
nież przelewanie rtęci /ok. 2% energii całkowitej/.

D a n e e l e k t r y c z n e: Napięcie 5 v.  
Wydajność prądowa na katodzie 97%, zużycie mocy: 3,4  
KWG / 1 kg. NaOH. S t ę ż e n i e ł u g u i  
c z y s t o ś ć, jak w metodzie Castnera, bardzo do-  
bre. C z y s t o ś ć g a z ó w: chlor jest bardzo  
czysty /99,7%/ dzięki platynie. Jeśli zamiast platyny  
użyć grafitu, to % Cl<sub>2</sub> obniży się do 96. Resztę stano-  
wią: 3% H<sub>2</sub> i 1 % CO<sub>2</sub>.

Inne metody rtęciowe opracowali Wildermann, Kellner,  
Wasilewski.

Metoda Griesheim /przeponowa/ jest najstarsza i naj-

niedogodniejsza. Z a s a d a d z i a ł a n i a; prze-  
strzeń katodowa oddzielona jest od przestrzeni anodo-  
wej przeponą przenikliwą dla cieczy i jonów, a nie prze-  
puszczającą gazów i zapobiegającą dyfuzji. W ten spo-  
sób gazy są odseparowane, ale zjawiska związane z wę-  
drówką jonów występują bez zmiany. W pierwszej chwili  
w przestrzeni katodowej i anodowej mamy tylko jony  
np. K<sup>+</sup> i Cl<sup>-</sup> / z powodu większej wydajności KOH niż  
NaOH metodę tę stosuje się częściej do KCl /, obok  
znikomych ilości jonów H<sup>+</sup> i OH<sup>-</sup> z wody. Wkrótce potem  
koło katody zaczyna wydzielać się z wody wodór /nie

potas, ze względów podanych przy opisie procesów na katodzie/ i nagromadzają się tam jony OH', które wędrują bardzo szybko, szybciej od Cl' poprzez przeponę do anody i tam wyładowują się. W ten sposób część jonów OH' ginie, wydajność KOH zmniejsza się. Wydajność chlorku maleje także, gdyż zamiast niego wydziela się częściowo tlen.

Na przebycie przepony jony zużywają energię, co podwyższa napięcie. W y d a j n o ś ć p r ą d o w a n a k a t o d z i e . Oznaczmy przez l ilość prądu przeniesioną przez przeponę przez równoważnik jonów: , składa się ona z ładunku przeniesionego przez jony OH' /oznaczmy go przez x/ i z ładunku przeniesionego przez Cl' : /1 - x/ ;

$$\frac{1-x}{x} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{c_1 \gamma_1 \lambda_{\infty 1}}{c_2 \gamma_2 \lambda_{\infty 2}}$$

gdzie  $K_1$  i  $K_2$  są to przewodnictwa właściwe KCl i KOH,  $c_{1,2}$  - stężenia;  $\gamma_{1,2}$  - stopnie dysocjacji;  $\lambda_{\infty 1,2}$  - przewodnictwa w rozcińczeniu nieskończenie wielkim. Stąd można obliczyć x :

$$x = \frac{1}{1 + \frac{c_1 \gamma_1 \lambda_{\infty 1}}{c_2 \gamma_2 \lambda_{\infty 2}}} \quad /2/$$

Gdyby prąd był przewodzony tylko przez jony K' i Cl' /liczba przenoszenia dla Cl' jest n, dla K: /1-n/, to na wytworzenie l równoważnika KOH trzeba by zużyć l jednostkę prądu. Gdyby prąd był przewodzony tylko przez jony OH', to jedna jednostka prądu nie wystarczałaby na wytworzenie w przestrzeni katodowej l równoważnika KOH. Jeśli liczba przenoszenia jonów OH' w KOH jest n', a K' jest /1 - n'/; to n' jednostek prądu zużywa się na przeniesienie jonów OH' przez przeponę, a tylko /1 - n'/ na powstanie KOH. Wydajność prądowa KOH przedstawi się jako:  $A = 1 - n' /3/$ .

W rzeczywistości prąd przewodzą nietylko jony OH'



Czas w godz.	$C_1$	$C_2$	A %
2	0,24	0,04	81,3
4	0,22	0,08	70,4
6	0,21	0,11	62,6
8	0,20	0,13	55,0

## 2/ Porównanie KCl i NaCl.

Dla KCl :  $n' = 0,74$ ;  $a = 0,545$  w  $18^\circ$

Dla NaCl:  $n' = 0,82$ ;  $a = 0,501$

Zatem dla KCl licznik jest mniejszy, mianownik większy i ułamek mniejszy, dla NaCl na odwrót.  $A_{KCl} > A_{NaCl}$

Dlatego metodę tę stosuje się częściej do KCl, niż do NaCl.

## Z a g a d n i e n i a t e c h n i c z n e.

Przepona winna być przenikliwa dla jonów, odporna na  $Cl_2$ ,  $O_2$  i KOH. Buduje się przepony z cementu zrobionego roztworem nasyconym NaCl, który zawiera kryształy stałej soli. Po związaniu wymywa się wykrystalizowaną sól wodą, po kryształach pozostają pory.

Elektrody: Katody są żelazne, anody węglowe, lub magnetytowe. Węglowe spalają się wydzielającym się tlenem i zanieczyszczają chlor przez  $CO_2$ , który trzeba potem usuwać przed wyrobem wapna bielącego. Wpływ spalania jest tym większy, im wyższa temperatura, trzeba więc pracować w niskich temperaturach niedogodnych ze względu na opory i mniejsze  $C_1$ . Anody magnetytowe są odporne na  $O_2$  i  $Cl_2$ , dają czystszy chlor /bez  $CO_2$ / i pozwalają na stosowanie wysokiej temperatury oraz otrzymanie mocniejszego KOH. Zato napięcie wzrasta o 0,4 volta ze względu na duży opór.

Stężenie roztworu KCl ze względów wyżej omówionych winno być jak najwyższe, zawieszają się więc w roztworze kosze ze stałym KCl, który dosyca go.

Temperatura również powinna być jak najwyższa, daje się ogrzewanie parą do 800C.

Gęstość prądu na elektrodach węglowych powinna być duża, by przyspieszyć procesy przebiegające na elektrodzie wobec procesów w porach elektrody.

Przerwanie elektrolizy ustala się kompromisowo aby wydajność nie zanadto spadła oraz by nie mieć za dużych strat ciepła na odparowanie KOH. Roztwór z elektrolizy jest 1,2 N względem KOH, / w metodach rtęciowych: 7,5 N/.

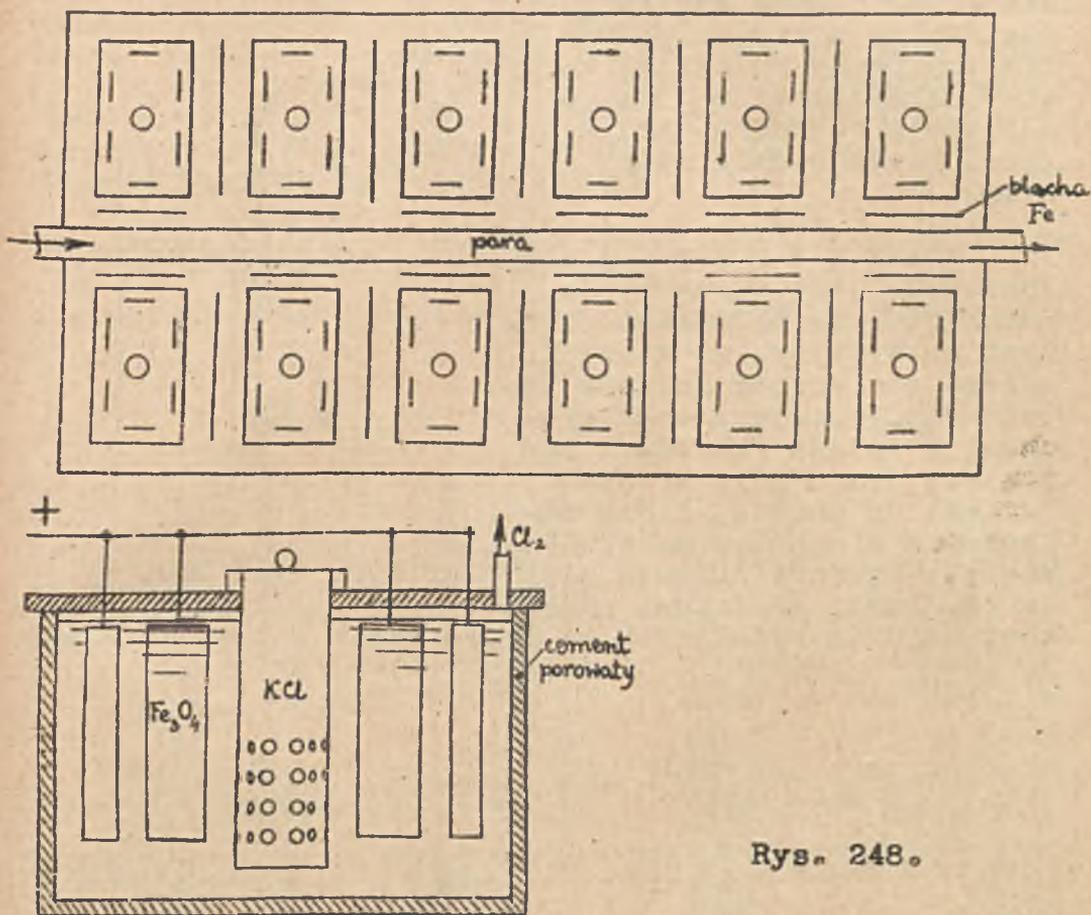
C z y s t o ś ć p r o d u k t ó w :KOH jest zmieszany w stosunku ok. 1:2 z KCl, który oddziela się przy wyparowaniu, Cl<sub>2</sub> jest zanieczyszczony tlenem, a przy elektrodach grafitowych także i CO<sub>2</sub>.

E l e k t r o l i z e r /Rys.248/ jest wanną żelazną izolowaną termicznie i połączoną z katodami z blach żelaznych wiszącymi między 12 skrzynkami cementowymi. Wewnątrz tych skrzynek pełniących rolę przepon, znajduje się po 6 anod magnetytowych i kosz dziurkowany z KCl. Rura centralna z parą ogrzewa ciecz. Praca jest periodyczna, co jest bardzo niedogodne. Ług spuszcza się co pewien czas z wanny.

D a n e e l e k t r y c z n e : Napięcie wynosi przy anodach węglowych 3,6 volt, przy magnetytowych 4,0 v, wydajność prądowa na katodzie do 84%, zużycie mocy: 2,9 KWG/1 kg. NaOH.

Metoda Aussig /dzwonowa/ obecnie wycofana została z użycia z powodu dużego zużycia energii wywołanego dużą odległością elektrod.

Z a s a d a d z i a ł a n i a : anodę umieszcza się w rurze otwartej u dołu i zanurzonej do elektrolitu. Katoda pierścieniowa otacza u dołu rurę. Niech w

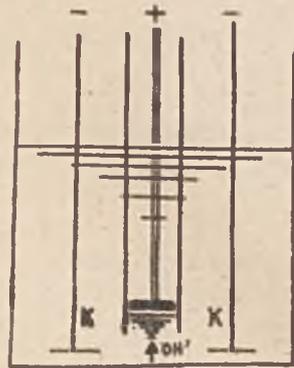


Rys. 248.

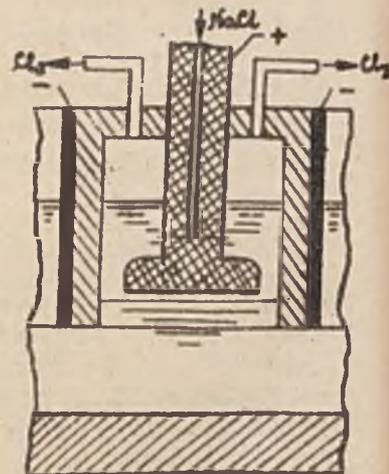
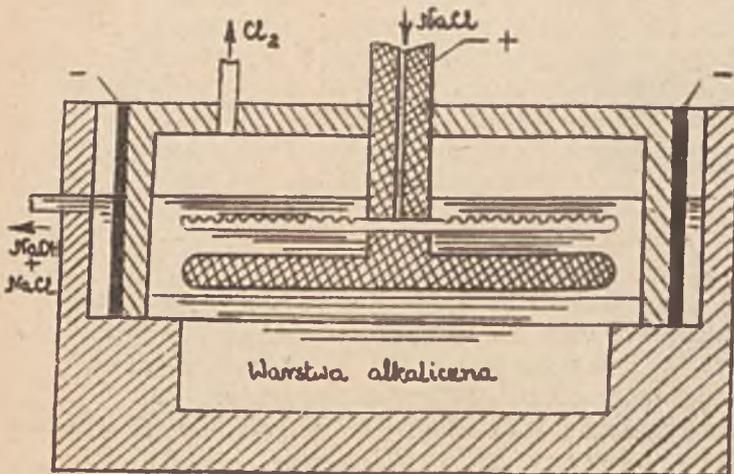
przestrzeni katodowej /K/ utworzy się 1 równoważnik NaOH. Liczba przenoszenia jonu Na<sup>+</sup> niech będzie /1-n/, a jonu Cl<sup>-</sup> : n. Przybył 1 równoważnik OH<sup>-</sup>, ubyło n równoważników Cl<sup>-</sup>, przy czym n < 1. Zatem stężenie KOH wzrasta koło katody szybciej, niż maleje stężenie KCl, płyn katodowy staje się cięższy od anodowego, opada w dół i tworzy alkaliczną warstwę odrzynającą się wyraźnie od kwaśnej, lżejszej warstwy anodowej /HCl, HClO/. Między tymi warstwami znajduje się "ochronna" warstwa obojętna, w której zobojętniają się jony H<sup>+</sup> i OH<sup>-</sup>. Jonów H<sup>+</sup> jest mało, jonów OH<sup>-</sup> coraz więcej, więc warstwa

neutralna posuwa się ku górze. Można utrzymać ją na miejscu przez odlewanie warstwy alkalicznej u dołu, a dolewanie roztworu NaCl u góry. Praca będzie wtedy ciągła.

**E l e k t r o l i z e r**  
/Rys.250/ jest to skrzynia cementowa. Na ściankach bocznych ma występy, na których opiera się szereg dzwonów betonowych, opancerzonych blachami z żelaza /katody/. Łączą się one u góry ze sobą rurkami do chloru, który odprowadza się z dzwona środkowego. Dzwonów ustawia się do 25. Anody grafitowe wydrążone mają doprowadzenia roztworu NaCl. Chodzi tu o moż-



Rys. 249.

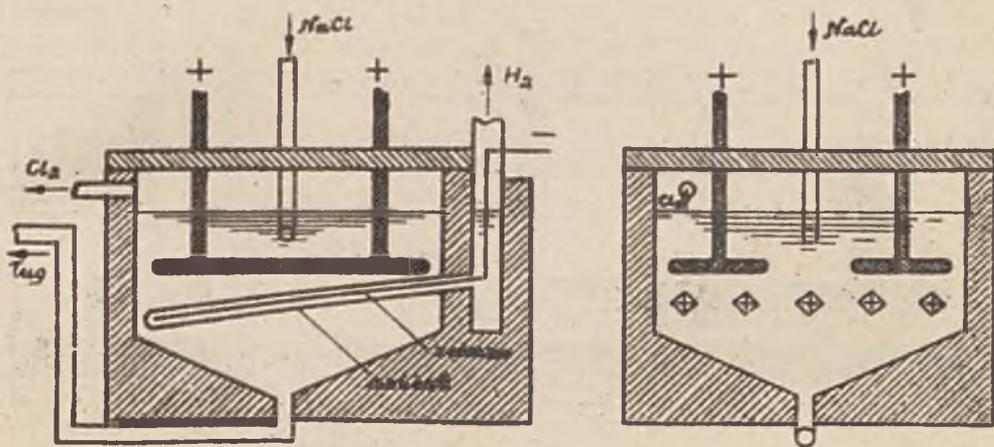


Rys. 250.

liwie spokojne dolewanie. Ciecz alkaliczna przelewa się z boku.  $H_2$  nie ma łączności z  $Cl_2$ . Nacisk położono na spokojne wydzielanie się gazów / $Cl_2$ /, by nie zmacić warstw. Dobrano odpowiedni kształt anod. Stężenie żugu jest 3 N. D a n e e l e k t r y c z n e : Napięcie 4,0 volt. Zużycie mocy: 3 KWG/1 kg. NaOH; wydajność prądowa na katodzie: 90%.

Metoda Billiter'a - Leykam'a /Rys. 251/. Konstruktorzy

starali się zbliżyć elektrody, aby zmniejszyć napięcie.

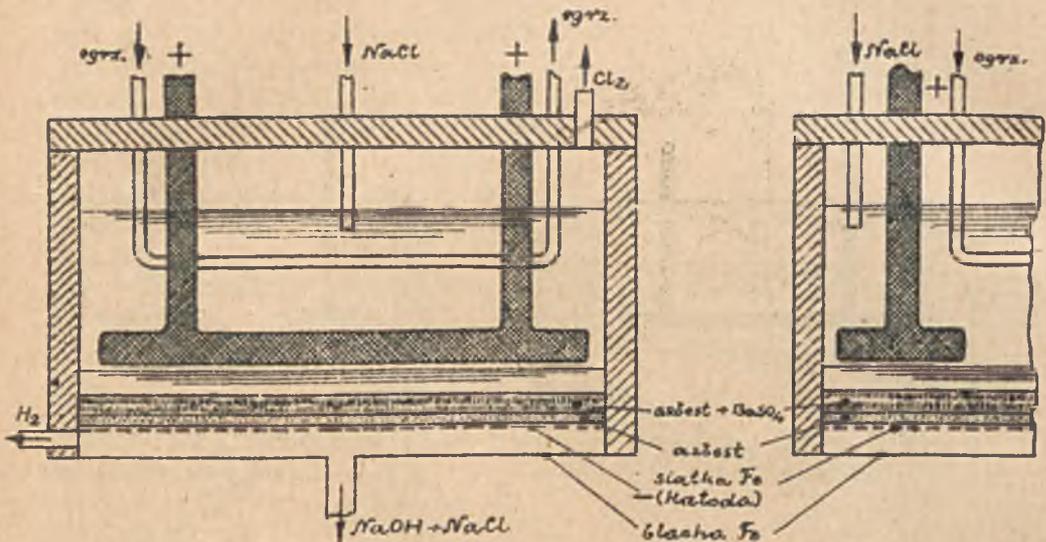


Rys. 251.

Aby wodór nie mącił warstw, katodę otacza się workiem azbestowym odprowadzającym go. D a n e e l e k t r y c z n e : Napięcie: 3,1 volt; wydajność prądowa na katodzie 93,8%; zużycie mocy 2,2 KWG/1 kg. NaOH. U w a g i o g ó l n e. Jest to jedna z najlepszych metod, ale przedstawia pewne trudności techniczne i dlatego jest mało rozpowszechniona. Szczególną zaletą jest nie zatykanie się przepon szlamem, jak w innych metodach przeponowych. Szlam osiada na dnie. Stężenie żugu daje dość duże: 3,5 N.

Metoda Billiter'a - Siemens'a podobnie jak dzwonowa,

oparta jest na zasadzie przepływu cieczy w kierunku przeciwnym do kierunku ruchu jonów  $\text{OH}'$  z szybkością nie mniejszą, niż szybkość tychże jonów. Tworzy się takie same uwarstwienie, jak w metodzie dzwonowej. U Billiter a jednak elektrody są blisko siebie i oddzielone są przeponą azbestową pokrytą  $\text{BaSO}_4$ . Przepona musi tu być pozioma, bo warstwy cieczy też są poziome. Elektrolyzer przedstawia rysunek 252. Anody są grafitowe, czasem magnetytowe /około 10 w jednym naczyniu/ wiszą rzędem w skrzyni cementowej z dnem



Rys. 252.

żelaznym. Poza anodami znajdują się U rury do ogrzewania parą do  $85^\circ$  i rury doprowadzające solankę. Pod anodami znajduje się przepona składająca się z tektury azbestowej, pokrytej mieszaniną wełny azbestowej z  $\text{BaSO}_4$ . Pod przeponą bezpośrednio znajduje się żelazna dziurkowana katoda. Ciecz płynie z góry na dół, między przeponą a anodą tworzą się wspomniane 3 warstwy. Ciecz alkaliczna skapuje z katody w pustą przestrzeń, traci kontakt z resztą elektrolitu i jony  $\text{OH}'$  nie mogą doń wrócić. Wodór nie mąci warstw, bo wydziela się pod katodą. Szybkość przepływu musi być starannie dobrana.

Zatykanie się przepony szlamem pou-

wyższa nieco napięcie, co ma jednak małe znaczenie.  
**D a n e e l e k t r y c z n e:** Napięcie: 3,5 volt;  
 wydajność prądowa katodowa 95%. Zużycie energii 2,5  
 KWH/1 kg. NaOH.

**C z y s t o ś ć g a z ó w:** Chlor jest zanieczyszczony 1,5% CO<sub>2</sub> i O<sub>2</sub>, przy elektrodach magnetytowych jest jeszcze czystszy.

**S t ę ż e n i e i c z y s t o ś ć ł u g u:**  
 Ług jest do 4,5 N, bardzo mocny, ustępuje tylko ługowi z metod rtęciowych, zawiera NaCl.

**U w a g i o g ó l n e:** metoda ta jest najwięcej rozpowszechniona, bo jest najdoskonalsza jako kompromis /duże stężenie, małe zużycie energii/, przeważa w Polsce. Są u nas jednak także rozmaite aparaty Griesheim.

Porównanie metod otrzymywania alkali i Cl<sub>2</sub>. Liczby ty-  
czące napięć są zwykle w praktyce nieco wyższe.

Metoda	Napięcie volt	Wydajność prąd.kat.	KWG, 1 kg NaOH	Stężenie NaOH
I { Castner	4,3	90%	3,2	7,5 N
I { Solvay	5,0	97	3,4	7,5
II Griesheim	3,6 - 4,0	84	2,9	1,2
III Aussig	4,0	90	3,0	3,0
IV Billiter-Leykam	3,1	94	2,2	3,5
V Billiter-Siemens	3,5	95	2,5	4,5

Najlepszą wydaje się metoda Billiter'a-Leykam'a, ale daje ona więcej rozcieńczony ług od metody Billiter'a Siemens'a. Co się zarabia na energii, to się traci na odparowywaniu ługu. Najlepszą metodą jest z punktu widzenia kompromisu met. Billiter'a-Siemens'a, najgorszą Griesheimska. Metody rtęciowe zużywają dużo energii, ale dają bardzo mocny ług i czysty. Koszty odparowywa-

nia są małe i to kompensuje duże zużycie energii. Zostają one jednak wypierane przez metodę Billiter a.

Nieelektrolityczne metody wyrobu alkali. U w a g i

o g ó l n e: ponieważ alkali potrzeba o wiele więcej niż chloru, a na chlor trudno znaleźć zbyt, więc częściej NaOH i KOH robi się po staremu, tj. z węglanów i Ca/OH/2.

P o d s t a w y f i z y k o - c h e m i c z n e: jest to reakcja tego samego typu, co wytwarzanie /NH<sub>4</sub>/2SO<sub>4</sub> z gipsu. O przebiegu jej decyduje stosunek ilościowy rozpuszczalności.



Reagują tu jony: CO<sub>3</sub>" + Ca", tworząc trudno rozpuszczalny osad. Zużywają się na to jony CO<sub>3</sub>" z sody i Ca" z wapna, które przechodzi w miarę przebiegu reakcji do roztworu. Stosunek: L<sub>Ca/OH/2</sub> : L<sub>CaCO<sub>3</sub></sub> = K jest tylko

funkcją temperatury i on decyduje o stopniu przesunięcia równowagi na korzyść CaCO<sub>3</sub> i NaOH. W 18° stosunek ten wynosi ok. 16.000, więc reakcja przebiega bardzo daleko. Reakcja jest odwracalna: przy zbyt dużym stężeniu OH' może przebiec z powrotem. Podobne stosunki istnieją dla KOH.

W y d a j n o ś ć: nazywamy tak stosunek  $\frac{/\text{OH}'/}{/\text{CO}_3"/} = A$

w końcowym roztworze.

Ponieważ:  $K = \frac{L_1}{L_2} = \frac{/\text{Ca}"/ \cdot / \text{OH}'/2}{/\text{Ca}"/ \cdot / \text{CO}_3"/} = \frac{/\text{OH}'/2}{/\text{CO}_3"/}$  więc  $A = \frac{K}{/\text{OH}'/}$

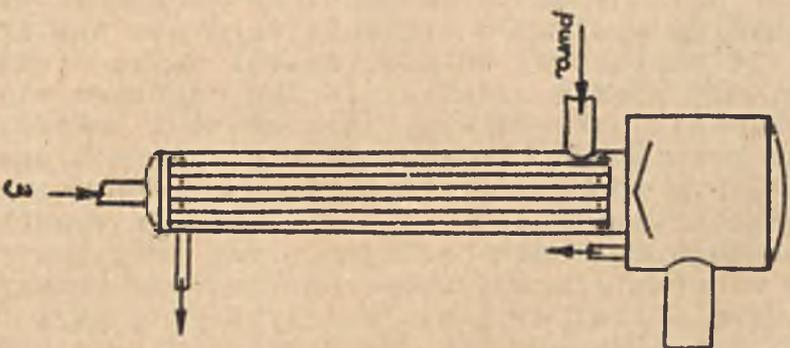
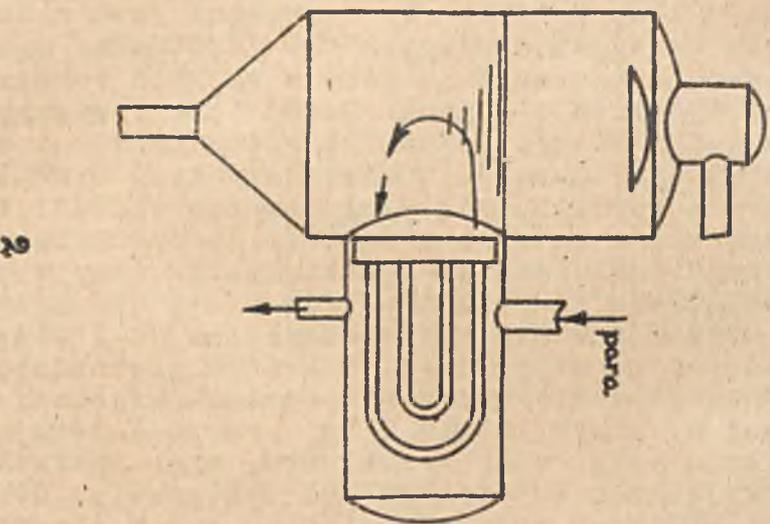
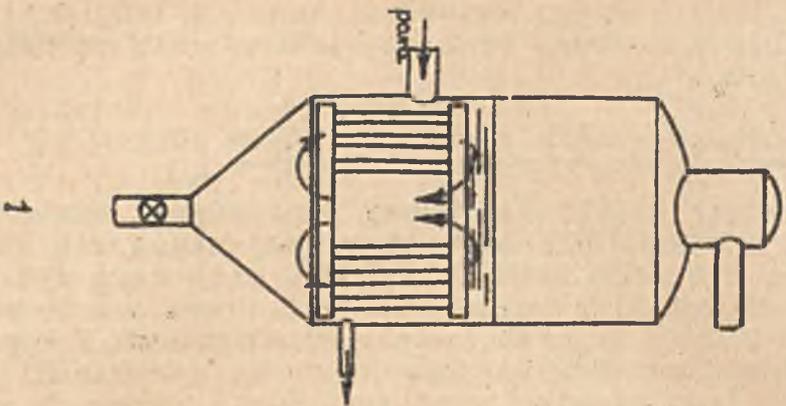
Wydajność jest odwrotnie proporcjonalna do stężenia jonów OH'. Jeśli chcemy mieć wydajność dużą, musimy pracować w roztworach rozcieńczonych, przez co podnosi się koszty odparowania. Trzeba wybrać kompromis: pracować w roztworach dość mocnych, a domieszkę węglanu oddzielać przy wyparowywaniu, co nie jest trudne.

A p a r a t u r a dawna składała się z naczyń ogrzewanych do wrzenia roztworu, zawierającego 12%

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , do którego wstawiano kosze z  $\text{CaO}$ . Obecnie stosuje się aparaturę Dorr a, opisaną przy fabrykacji  $\text{NH}_4/2\text{SO}_4$ .

Odparowywanie roztworów żugów odbywa się jednakowo

dla metod: elektrolitycznej i podwójnej wymiany. Przebiega ono w 2 fazach: w pierwszej stęża się żug do gęstości 1,5 /42% NaOH, 51% KOH/, przy czym wydziela się osad chlorku lub węglanu sodu; odbywa się to w wyparkach. 3 typy wyparkek przedstawia rysunek. W typie /Rys. 253/ /1/ środkowa rura szeroka służy do cyrkulacji, ciecz w niej jest słabiej ogrzewana niż w cienkich rurkach i opada w dół, w typie /2/ ogrzewacz jest z boku, co polepsza cyrkulację, w typie /3/ /Kestnera/ mamy bardzo energiczną cyrkulację do góry w wąskich rurkach, w których wytwarza się para. Ciecz jest porwana parą, szybko pędzi do góry, rozbija się o talerz i spływa do następnego aparatu. Dzięki szybkiej cyrkulacji poprawia się współczynnik przenoszenia ciepła. Aparaty te łączą się w baterie i ogrzewa każdy następny parą z poprzedniego. Ostatni aparat /t.zn. ten, w którym panuje najniższa temperatura/ łączy się ze skraplaczem, który wytwarza w nim rozrzedzenie ok. 0,1 atm; wrzenie zachodzi więc pod próżnią. W każdym poprzednim aparacie ciśnienie jest większe i temperatura wrzenia wyższa. Ponieważ w przybliżeniu 1 kg. pary odparowuje przy skraplaniu 1 kg. wody z roztworu, więc wszystkie działy za wyjątkiem ostatniego pracują gratis. Ginie tylko ostatni kilogram pary skraplający się w skraplaczu. Im więcej aparatów tym strata jest mniejsza, ale za daleko iść nie można, bo temperatura pary wlotowej musiałaby być za wysoka. Do stężania żugu nie wystarcza wyparka wielodziałowa, ostatni aparat ma za niską temperaturę, aby stężyć ostatecznie żug, ogrzewa się więc go specjalnie parą świeżą, lub parą z I działu, dostatecznie gorącą. Zwykle stosuje się system 3 aparatów z dodatkowym aparatem ogrzewanym parą świeżą na końcu, razem 4 aparaty. Rysunek 254 przedstawia wyparkę Kaufmann a: żug przechodzi kolejno przez wszystkie aparaty i wrze w coraz niższej temperaturze, pod coraz niższym ciśnieniem. Dział ostatni jest typu /2/, gdyż polepsza cyrkulację gęstego roztworu. Wydzielający się  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zanieczyszczony  $\text{NaCl}$  i  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  osiada w stożkowych czę-



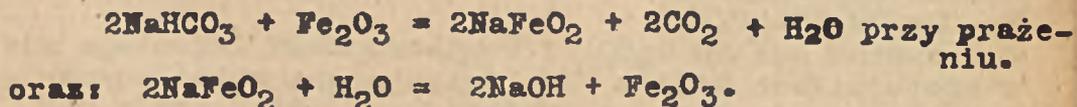
Rys. 253.

ściach aparatów, skąd się go co pewien czas wypuszcza na filtry. Gdy żug pochodzi z elektrolizy metodami nierzęciowymi, to wydziela się bardzo dużo NaCl, lub KCl. Na filtrach trzeba je bardzo starannie przemyć wodą od NaOH, bo po zawróceniu do reakcji psuł by on wydajność /jony OH'/ . Materiał naczyń musi być odporny na alkalia, zatem nie można używać miedzi, tylko żelazo. Stężenie roztworu doprowadza się do 50°CBe, tj. do 42% NaOH lub 50% KOH. Ten roztwór zawiera jeszcze chlorki, dalsza przeróbka była by trudna, obecnie mamy nowe ulepszenia.

O d p a r o w y w a n i e ż u g u s t a r ą m e t o d ą odbywało się w panwiach z żelaza lub niklu na ogniu z paleniska, przy czym panwie te łatwo się niszczyły, głównie wskutek przepalania się dna od ostrego ognia. Żug pryskał i cała sala była nim ochładzana. Panwie z żelaza ulegały NaOH i szybko się niszczyły także z tego względu. Aby zapobiec niedogodnościom paliwa stałego, spalano gaz generatorowy, ale to nie wiele pomogło. Stopiony żug po odpędzeniu wody odprowadzano do bębnow lub form chłodzonych wodą, gdzie krzepł.

O d p a r o w y w a n i e ż u g u w a p a r a c i e K r e b s a - F r e d e r k i n g a jest wielkim postępem, gdyż odbywa się pod zmniejszonym ciśnieniem, przez co żug wrze w niskiej temperaturze i nie nagryza kotła. Kocioł ogrzewany jest wodą "prze-grzaną" pod wysokim ciśnieniem /ok. 200 atm./ i o temp. ok. 300°C. Woda cyrkuluje przez rurki stalowe wtopione w ścianki kotła, oziębiona wraca do podgrzewacza i ogrzana znów dąży do góry. Prąd wody jest naturalny, jest to zasada, t.zw. termosyfonu. Próżnię wytwarza skraplacz. Ten system jest dobry: kotły są trwałe, żug nie pryska. /Rys.254/.

M e t o d a L o w i g ' a używana była w fabryce Solvay'a do otrzymywania NaOH wprost z NaHCO<sub>3</sub>. Polega na reakcji:



Obecnie jest zarzucona.

## Zastosowania NaOH i KOH.

Do wyrobu metalicznego sodu przez elektrolizę met. Castner'a, do wielkiego przemysłu organicznego i barwników /fenolany/, do mydeł, do fabrykacji glinu /ługowanie boksytu/, we włókiennictwie /merceryzacja/.

## Produkcja NaOH

### i stosunki polskie.

Produkcja polska wynosi ok. 16000 tonn rocznie wobec światowej ok. 1,3 miliona tonn /ok. 1,2%. Pracują u nas 1 fabryka Solvay'a /Podgórze/, fabryka żużla elektrolitycznego w Ząbkowicach, fabryka "Azot" w Jaworznie wytwarzająca KOH i Mościce.

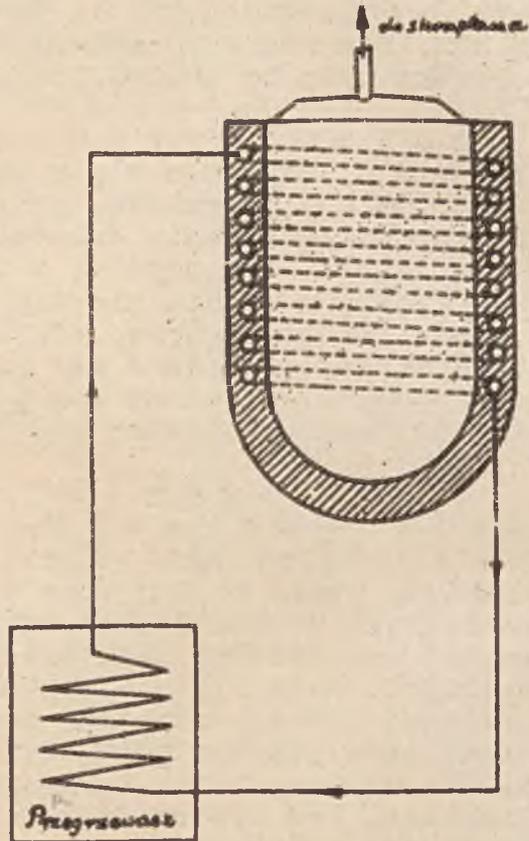
### Schemat fabryki NaOH

#### z $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /kaustyza-

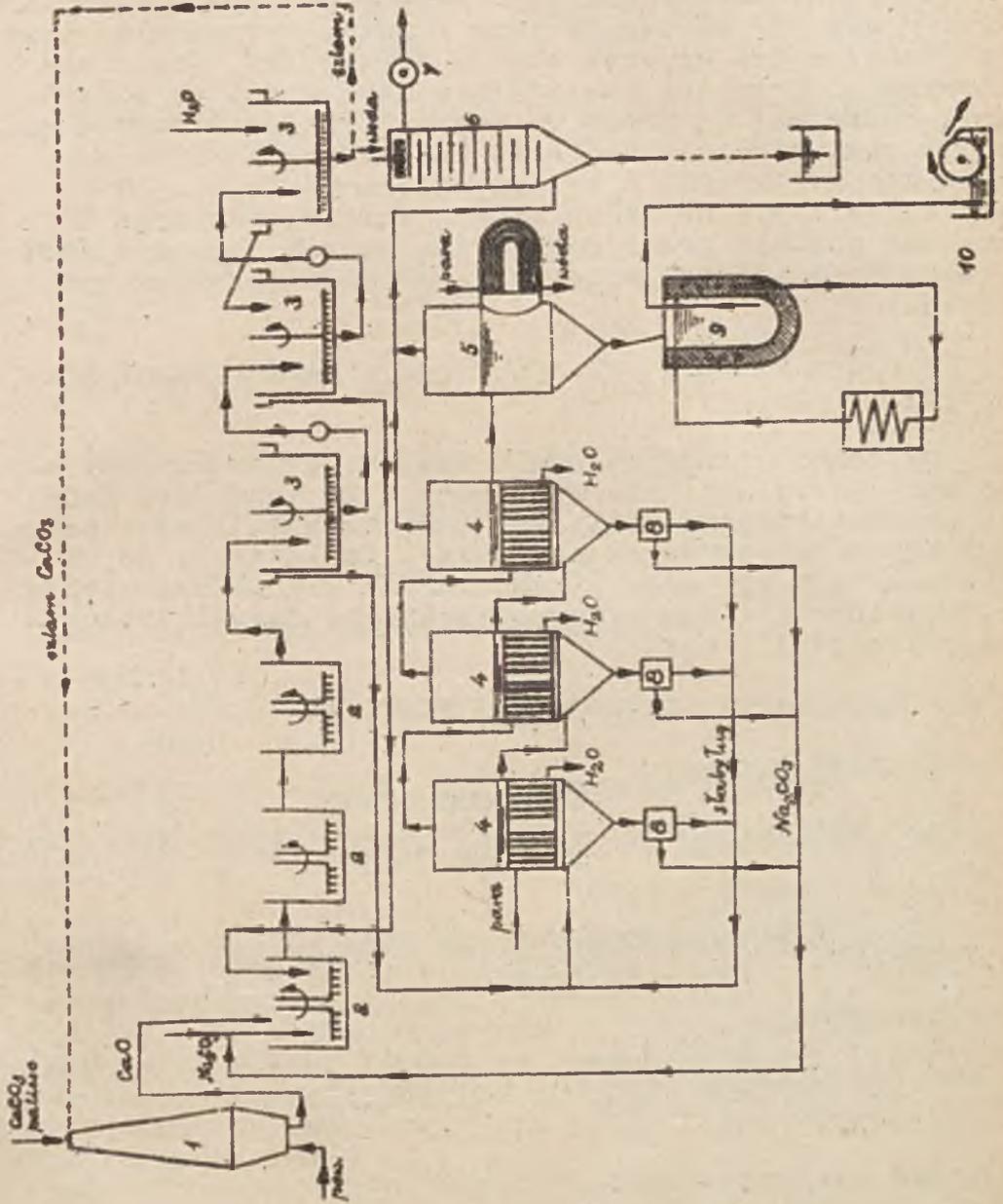
cja sody/, rys.255.

Wapno wytwarza się w wapienniku /1/, skąd prowadzi się je do naczyń reakcyjnych Dorr'a /2/, do których dodaje się roztwór  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  /ok.10-12%/.

Mieszanka szlamu  $\text{CaCO}_3$  i roztworu NaOH dekantuje się w odstojniskach Dorr'a /3/. Szlam można użyć ponownie do wytwarzania CaO /po wysuszeniu/, zaś roztwór rozcieńczony od dekantacji zawraca się do roztworu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Roztwór stężony NaOH stęży się w wyparce Kaufmann'a /4/.



Rys. 254.



Rys. 255.

z czwartym działem ogrzewanym świeżą parą /5/. Skraplacz /6/ i pompa /7/ odciągają parę i gazy, wytwarzając próżnię. Osady z dna wyparek idą na filtry /8/, gdzie się przemywają. Przesącz zawierający NaOH wraca do odparowania, osad  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wraca do reakcji. Stężony NaOH odparowuje się, stapia w aparacie Frederking a /9/ i spuszcza się do skrzyni z walcem chłodzonym wodą /10/. NaOH oblepia się na walcu cienką warstwą, zastyga i zdrapany zostaje przez nóż. W ten sposób powstaje NaOH w łuskach. W prętach wytwarza się przez chłodzenie w formach.

**P r z y k ł a d 23. Fabrykacja NaOH i wapna bielącego.**

Obliczenie zużycia węgla spalonego pod kotłami oraz mocy instalacji dla wytworzenia 24 tonn/dobę NaOH met. elektrolityczną Billiter a-Siemens a, ilości powstałego z chloru wapna bielącego, zakładając, że na odparowanie 1 kg. wody z ługu zużywa się połowę ciepła teoretycznie do tego celu potrzebnego, dzięki wyparce wielodziałowej.

$$\begin{aligned}
 & \text{a/ Moc instalacji: } 24 \cdot 1000 \text{ kg. NaOH, lub } \frac{24 \cdot 1000000}{40} \\
 & \text{moli NaOH zużywa: } \frac{24000000 \cdot 96500}{0,95 \cdot 40} \\
 & \text{prądu elektrycznego: } \frac{24000 \cdot 96500 \cdot 3,6}{0,95 \cdot 40 \cdot 3600} \text{ coul /wsp. wydajności prądu} = 0,95/ \\
 & \text{energii: } \frac{24000 \cdot 96500 \cdot 3,6}{0,95 \cdot 40 \cdot 3600} \text{ KWG} = 60960 \text{ KWG /napięcie} \\
 & = 3,6 \text{ volt/}. \\
 & \text{Moc instalacji: } \frac{60960}{24} = \underline{\underline{2540 \text{ KW.}}}
 \end{aligned}$$

**b/ Ilość spalanego węgla w ciągu doby w celu otrzymania energii elektrycznej:**

zużycie kaloryj w postaci energii prądu:

$$\frac{24000000 \cdot 96500 \cdot 3,6}{0,95 \cdot 40 \cdot 4180} \text{ Kcal /l Kcal} = 4180 \text{ watt. sek/.}$$

współczynnik wydajności instalacji /w cyfrach zaokrąglonych/:

$$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 0,20$$

$$\begin{aligned} K_1 &- \text{wydajność kotła} = 0,75 \\ K_2 &- \text{" turbiny} = 0,30 \\ K_3 &- \text{" prądniczy} = 0,90 \end{aligned}$$

Wartość opałowa węgla: 7000 Kcal/kg.

Zużycie paliwa na prąd elektryczny:

$$\frac{24000000 \cdot 96500 \cdot 3,6}{0,95 \cdot 40 \cdot 4180 \cdot 0,20 \cdot 7000} = \underline{\underline{37476 \text{ kg.}}}$$

c/ Ilość powstałego wapna bielącego:

$$\frac{24 \cdot 35,5}{40 \cdot 0,33} = \underline{\underline{63,9 \text{ tonn}}}$$

/cięż. atom. Cl - 35,5, % Cl w wapnie bielącym -33%/

d/ Ilość spalonego paliwa zużytego na odparowanie żu-  
gu:

Produkcja dobowo NaOH wynosi 24000 kg., stężenie 4,5 N, tj. 180 gr. w litrze, stąd ilość litrów roz-  
tworu otrzymanego dziennie wynosi:  
24000 : 0,18 = 130000 litrów. Z tego odparować na-  
leży mniej więcej 130000 kg. wody, gdyż w 1 litrze  
roztworu zawierającego 180 gr. NaOH znajduje się  
około 1000 gr. wody /d = ok. 1,2/. Ilość zużytego  
ciepła wyniesie: .

$$\frac{130000 \cdot 539}{2} \text{ Kcal.}$$

zaś ilość zużytego węgla:

$$\frac{130000 \cdot 539}{2.7000.0,75} = \underline{6675 \text{ kg.}}$$

ogólne zużycie węgla na dobę:

$$37476 + 6675 = \underline{44151 \text{ kg.}}$$

zużycie węgla na 1 kg. NaOH:

$$44151 : 24000 = \underline{1,88 \text{ kg.}}$$

### Sole sodowe i potasowe.

S o l e Na. Najważniejszymi są:

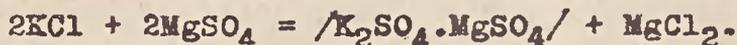
- NaCl / otrzymywanie opisane wyżej/,  
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i NaHSO<sub>4</sub> /patrz przemysł HCl i siarczanów Na/,  
Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> /patrz przemysł sody i związków N/,  
Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NaHSO<sub>3</sub> /patrz przemysł H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/,  
NaNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>2</sub> / patrz absorpcja tlenków azotu, przemysł HNO<sub>3</sub>/,  
NaCN /patrz związki cjanowe/,  
Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, boraks, otrzymuje się z borokalcytu /CaO.2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>aq/, boronatrokalcytu /Na<sub>2</sub>O.2CaO.6B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O/, i boracytu /6MgO.8B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.MgCl<sub>2</sub>/, występujących w Azji Mniejszej, Nowadzie, Kalifornii, Kordylierach, Stassfurcie. Boraks naturalny występuje w Tybecie /"tinkal"/, kwas borowy we Włoszech /Toskania / w fumarolach. Najwięcej przygotowuje się boraksu z tych pierwszych źródeł przez gotowanie z sodą i NaHCO<sub>3</sub>, oraz krystalizację.  
NaBO<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O nadboran, środek utleniający z 10% tlenu czynnego, pochodzi od kwasu nadborowego. Otrzymuje się przez działanie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i NaOH na roztwór boraksu. Stosuje się do proszków do prania /Radion/.

Inne sole sodowe używa się rzadko, zastępuje się je droższymi solami potasowymi, które jednak łatwiej otrzymać w stanie czystym przez krystalizację, niż sole sodowe.

## S o l e K.

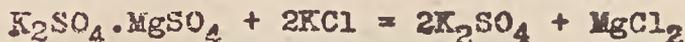
KCl otrzymywanie opisane było wyżej /nawozy sztuczne, sole K/.

$K_2SO_4$  nie otrzymuje się obecnie z KCl i  $H_2SO_4$ , ale przez podwójną wymianę:



Strąca się siarczan K i Mg trudno rozpuszczalny, krystalizujący z 7  $H_2O$  /naturalny nazywa się szönitem/.

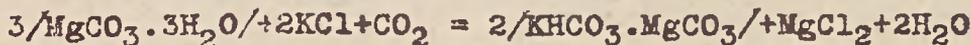
Przerabia się go dalej na  $K_2SO_4$ :



$K_2SO_4$  jest trudno rozpuszczalny na zimno i wypada po oziębieniu. Fabrykację tę prowadzi się w Stassfurcie.

$K_2CO_3$ : potaż, nie otrzymuje się tak, jak soda, bo  $KHCO_3$  jest lepiej rozpuszczalny niż  $NaHCO_3$ . Stosuje się:

1/ metodę magnezową Engla-Precht'a



Trudnorozpuszczalny węglan K i Mg strąca się. Sód nie daje takiej soli. Sól tę rozkłada się wodą pod ciśnieniem na  $MgCO_3$  i  $K_2CO_3$  albo zadaje się ją KOH, przy czym następuje taki sam rozkład.

2/ Metoda elektrolityczna z KOH i  $CO_2$ .

3/ Z odpadków organicznych, np. z wywaru /melasy/ po oddestylowaniu związków CN. Pozostały węgiel żuguje się wodą i roztwór krystalizuje. Z potu owiec: wełnę surową żuguje się wodą, żug odparowuje w piecach płomiennych i kalcynuje. Z popiołu roślin, np. z drzewa, roślin morskich i słoneczników. Wyługowany popiół odparowywano dawniej w garnkach, skąd pochodzi nazwa potażu /Pott:garnek/.

$KEO_3$ : patrz wyżej /związki N/.

KCN: patrz wyżej /związki CN/.

$K_2Cr_2O_7$  otrzymuje się przez prażenie żelaziaka chromowego / $FeO$ ,  $Cr_2O_3$ / z sodą i wapnem. Powstaje chromian sodu, który z  $H_2SO_4$  i KCl daje  $K_2Cr_2O_7$ .

$KMnO_4$  otrzymuje się z  $MnO_2$  / brunatniak, braunsztyn/ przez prażenie z KOH. Powstaje zielony  $K_2MnO_4$ , który utlenia się elektrolitycznie na  $KMnO_4$ .

$K_2S_2O_8$ , środek silnie utleniający otrzymuje się przez elektrolizę  $H_2SO_4$  wobec KCl. Na anodzie jony  $SO_4^{2-}$  łączą się ze sobą:



strąca się nadsiarczan, trudno rozpuszczalny.

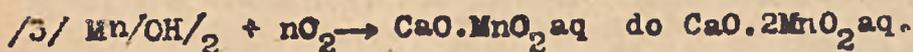
$KClO_3$  p. niżej, str. 463.

KBr p. brom, str. 465.

Nieelektrolityczne metody otrzymywania  $Cl_2$  są obecnie

nieaktualne i zupełnie wycofane, polegają na utlenianiu HCl lub rozkładzie  $MgCl_2$ .

Metoda Weldon'a polega na utlenianiu HCl przez  $MnO_2$  i regeneracji tego ostatniego ze szlamu poreakcyjnego:



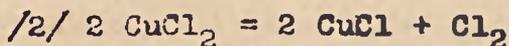
Te związki z HCl wydzielają chlor, jak  $MnO_2$ . Część HCl wiąże  $CaO$ .

Aparatura: wieża granitowa z rurami z piaskowca. Wlewa się HCl i dodaje szlamu z dodatkiem  $MnO_2$  dla pokrycia strat. Chlor z tej metody jest stężony /90%/. Główną wadą metody jest nieprodukcyjne zużycie HCl na powstawanie  $CaCl_2$ .

Metoda Deacona polega na kontaktowym utlenianiu HCl przez O<sub>2</sub> wobec chlorku miedziawego. Jako kontaktu:

$2\text{HCl} + 0,5 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Reakcja jest odwracalna i egzotermiczna, wyższa temperatura zmniejsza wydajność. Temperatura nie może być za niska, bo szybkość reakcji będzie za mała, stosuje się 500°. Wydajność wynosi ok. 50% /porów. synteza SO<sub>3</sub> i NH<sub>3</sub>/.

Działanie kontaktu tłumaczymy tak:



Kontakt jest lotny, w razie przegrzania sublimuje. Aby temu zapobiec mieszano go z NaCl, z którym tworzy sól podwójną. Zatruwające działania mają: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, As, Fe. Jako podłoże stosuje się glinę wypaloną. Metoda ta była używana do bardzo czystego HCl /ze względu na zatrucia kontaktu/, otrzymywanego przez wkraplanie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> do stężonego roztworu HCl.

Wadą metody jest duże rozcieńczenie chloru, gdyż do utleniania bierze się powietrze. Stężenie chloru wynosi 10-12%. Używano go do wyrobu wapna bielącego w aparacie Hasenclever a.

Chlor z CaCl<sub>2</sub> i MgCl<sub>2</sub>. Sole te stanowią dokuczliwy odpadek zanieczyszczający rzeki, np. przy fabrykacji KCl i sody Solvay a; chciano regenerować z nich HCl, np. przez mieszanie MgCl<sub>2</sub> z MgO. Powstaje tlenochlorek Mg, który ogrzewany wobec H<sub>2</sub>O daje HCl; CaCl<sub>2</sub> nie dał się wykorzystać. Metody te upadły.

Dalsza przeróbka chloru zarówno elektrolitycznego jak

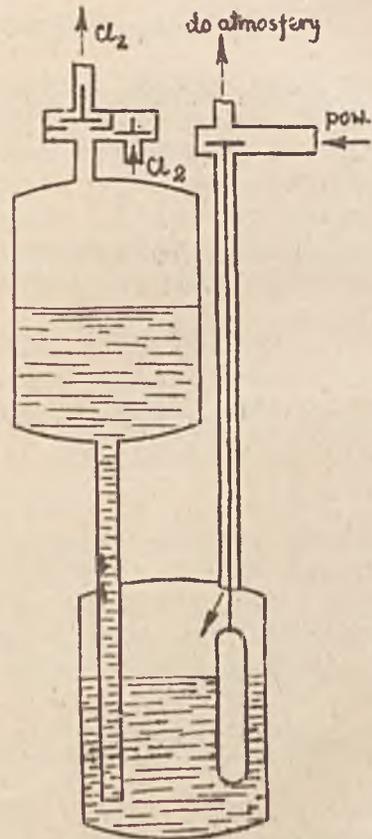
i innych polega na 1/ skraplaniu, 2/ przerobieniu na wapno bielące, lub płyny bielące /podchloryny/.

Chlor ciekły. Chlor daje się ładować do bomb stalowych,

bowiem suchy na żelazo nie działa. Musi być bardzo czy-

sty, wolny zwłaszcza od  $H_2$  i  $O_2$ , od  $CO_2$  uwalnia się przez przepuszczanie go nad wapnem bielącym;  $CO_2$  przechodzi w  $CaCO_3$ ; od  $H_2O$  przez suszenie w  $H_2SO_4$ . Suszenie odbywa się w sprężarce lub w oddzielnych aparatach przeciwprądowych z bełkotkami. W temperaturze  $+13^{\circ}$  prężność pary chloru wynosi 5,4 atmosfery. Sprężarkę przedstawia rysunek. Części zasadnicze nie stykają się z chlorem, od którego oddzielone są powietrzem i kwasem siarkowym /Rys.256/. Sprężone powietrze wyciska kwas z dolnego naczynia do górnego /wytłaczanie i sprężanie chloru/. Gdy poziom opadnie tak nisko, że pływak otworzy wylot do atmosfery, powietrze przestaje tłoczyć i uchodzi na zewnątrz: chlor wtedy się zasyssa, kwas przepływa z powrotem w dół. Zwykle łączy się 2 takie przyrządy: gdy jeden tłoczy, drugi ssie i praca jest ciągła.

**U w a g i o-  
g ó l n e:** chlor ciekły nie zawiera ba-  
lastu  $CaO$ , lub  $H_2O$ ,  
ale musi być trans-  
portowany w butli.  
Przewóz w cysternach  
jest tańszy niż wapna  
bielącego. Mało się  
go produkuje ze wzglę-  
dów kryzysowych, apa-  
ratura jest kosztowna.  
U nas mają taką aparatu-  
rę Mościce. Przeważ-  
nie przerabia się chlor  
na wapno bielące.



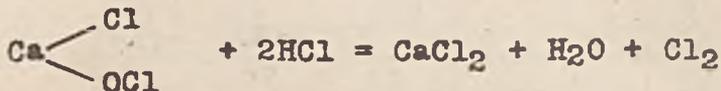
Rys. 256.

**Z a s t o s o w a-  
n i e c h l o r u:** do

dezynfekcji /chlorowanie wody do picia/, do chlorowania związków organicznych, siarki, fosforu etc. i głównie do wyrobu wapna bielącego.

Wapno bielące jest ciałem o nieustalonej dobrze budo-

wie. Wobec kwasów, nawet bardzo słabych, zachowuje się jak mieszanina podchlorynu wapnia z wapnem, wydzielając chlor i tworząc  $\text{CaCl}_2$ :



Nawet np.  $\text{CO}_2$  rozkłada wapno bielące. Wapno bielące jest nietrwałe, nie da się długo przechowywać, zwłaszcza w lecie. Jedną z przyczyn tego jest przechodzenie w chloran, które nie zmniejsza własności utleniających, a zmniejsza chlorujące. Wapno bielące silnie atakuje materiały, niż sam chlor.

Praktycznie produkt zawiera od 33 do 36% chloru czynnego.

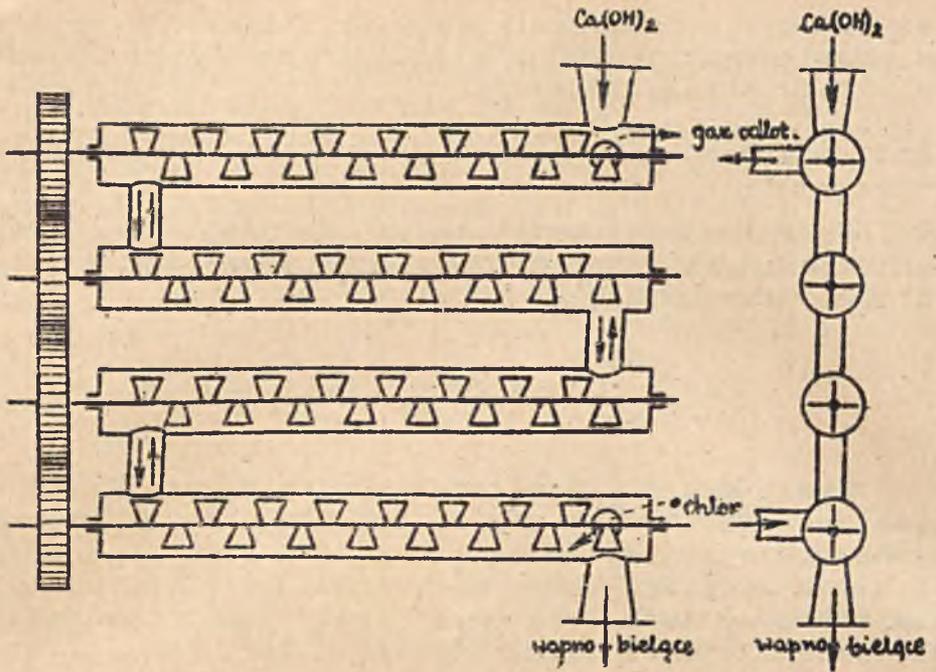
M o m e n t y   w a ż n e   p r z y   f a b r y -  
k a c j i :

1/ Temperatura: reakcja jest egzotermiczna: podwyższona temperatura sprzyja tworzeniu się chloranów, więc staramy się dawać duże powierzchnie chłodzące i reakcję prowadzić powoli,

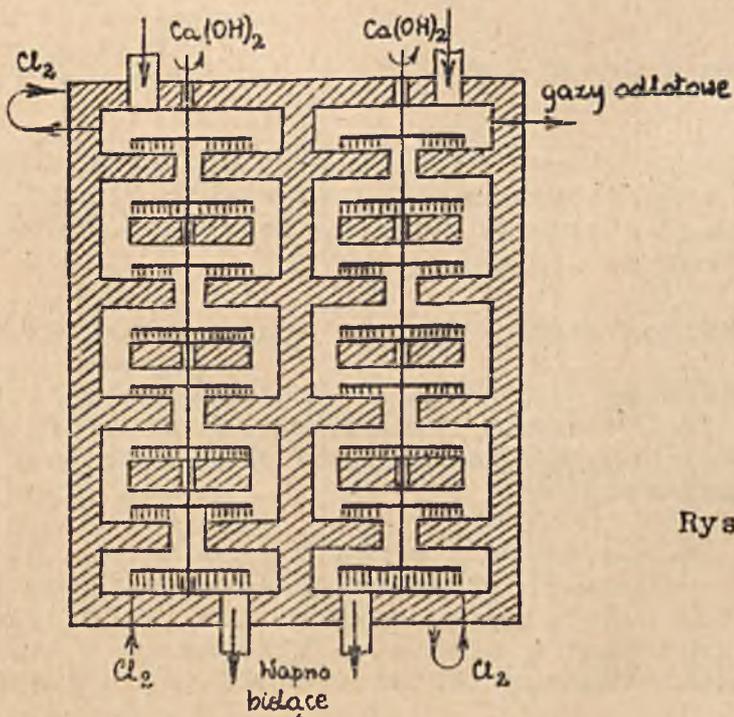
2/ Wilgoć:wapno powinno zawierać ok. 4% wody.

3/ Czystość  $\text{Cl}_2$ : chlor musi być wolny od  $\text{CO}_2$ . Stężenie jest ważne ze względu na temperaturę reakcji, chlor zawsze się zasysa, by nie wydostawał się na zewnątrz aparatury.

C h l o r o w a n i e   w a p n a   w   k o m o -  
r a c h   odbywa się w przeciwnym kierunku. 4 komory stoją na słupach, u dołu mają zamknięte otwory do wyładowywania. Są zbudowane z ołowiu asfaltowanego z drzwiami z żelaza asfaltowanego lub drzewa. Długość wynosi ok.100m.,



rys. 257.



Rys. 258.

szerokość: ok. 15 m., wysokość: ok. 2 m. Wapno gaszone leży na dnie w warstwie ok. 20 cm. grubości. Chlor doprowadza się po osuszeniu /przez wymrożenie wody/ i uwolnieniu od  $\text{CO}_2$ . Doprowadzenie i odprowadzenie chloru znajduje się u góry. Przechodzi on ssany przez wentylatory kamionkowe z komory do komory, w każdej zatrzymując się pewien czas. Cała reakcja trwa 2-3 dni. Zetknięcie musi być powierzchniowe ze względu na ciepło reakcji i szkodliwość podniesienia się temperatury, powodującą tworzenie się chloranu.

### C h l o r o w a n i e   s y s t e m e m   H a s e n - o l e v e r a /Rys.257/.

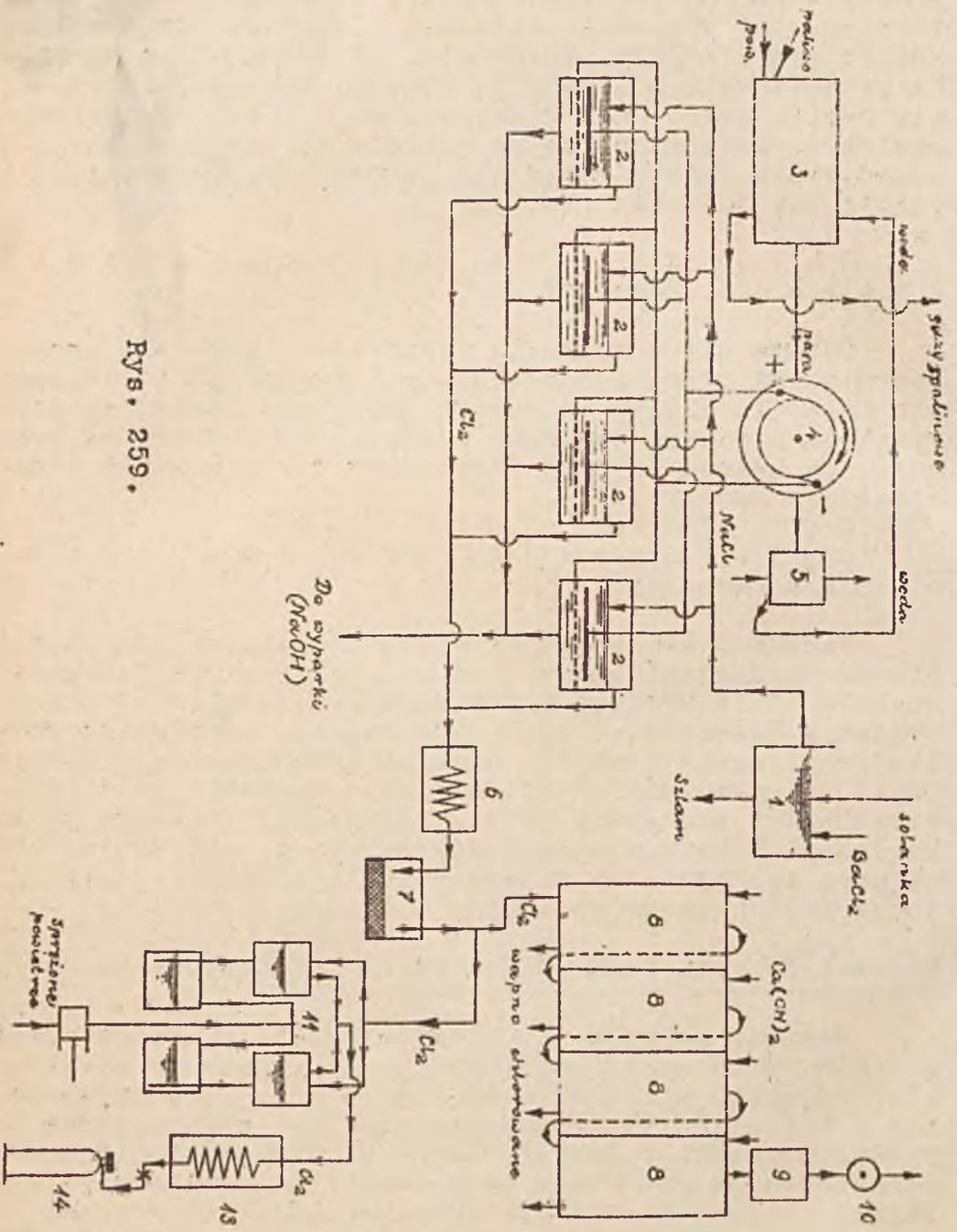
Odbywa się w aparacie piętrowym z grabiami przesuwanymi wapno i odnawiającymi powierzchnię. Nadaje się tylko do chloru rozcieńczonego, np. Deacon a, gdyż wydziela się przy tym dużo ciepła. Jako materiał stosuje się żelazo pokryte siarczanem baru. Reakcja przebiega w przeciwnym kierunku.

### C h l o r o w a n i e   s y s t e m u   B a c k - m a n n a /Rys.258/.

Backmann skonstruował wieże osmiokątne dużych wymiarów z grabiami takimi samymi, jak w piecu Herrshof'a. Reakcja idzie prędzej niż w komorach, a wolniej niż w systemie Hasenolever a. Ciepło reakcji odprowadza chłodzenie przegród pomiędzy piętrowymi /wmurowanie węzownic/. Część ciepła odprowadzają gazy zassane przez nieszczelności aparatury. Wieże buduje się z betonu po kilka razem. W kątach tworzą się martwe przestrzenie, które mają też odgrywać rolę w regulacji temperatury. I tutaj jest przeciwny kierunek.

### Schemat fabryki $\text{NaOH}$ , $\text{Cl}_2$ i wapna bielącego /Rys.259/.

Roztwór solanki oczyszcza się od siarczanów przez dodanie obliczonej ilości  $\text{BaCl}_2$  /1/ i łączy do elektrolizerów syst. Billiter a-Siemens a /2/. Parę wytwarza się w kotle /3/ i porusza się nią turbinę sprzężoną z prądnicą, czyli turbogenerator /4/. Woda skroplona w kondensatorze /5/ wraca do kotła. Prąd zasila elektrolizery łączone równolegle /na rysunku/, lub grupami szeregowymi /w praktyce/. Roztwór  $\text{NaOH}$  łączy do wyparki



Rys. 259.

/schemat przedstawiony wyżej/, chlor suszy się w wężownicy chłodzonej /6/, uwalnia się od CO<sub>2</sub> nad odpadkowym częściowo zużytym wapnem bielącym /7/ i absorbuje się w systemie 4 wież Backmann'a /8/. Dalej następuje komora pyłowa /9/ i wentylator /10/. Część chloru oczyszczonego prowadzi się do sprężarki /11/ zasilanej sprężonym powietrzem /12/. Po sprężeniu do 8 atm. oziębia się go w chłodniku /13/, gdzie się skrapla i dąży do butli /14/.

Płyny bielące i chlorany można otrzymywać chemicznie:



Dawniej produkowano je w ten sposób, obecnie robi się je niemal wyłącznie elektrolitycznie z NaCl, jeśli się w ogóle je robi, nie wytrzymują bowiem konkurencji wapna bielącego. Również chlorany produkuje się elektrolitycznie.

Podstawy chemiczne otrzymania.

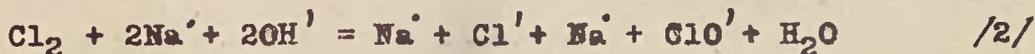
Przebieg reakcji w roztworze obojętnym i kwaśnym:



Właściwa reakcja zachodzi między Cl<sub>2</sub> i OH', jonów OH' u-  
bywa, roztwór staje się kwaśny. Kwas podchloryny jest  
słabo zdysocjowany i zwłaszcza wobec jonów H<sup>·</sup> stężenie  
jonów ClO' jest bardzo małe /oofnięcie dysocjacji HClO  
przez HCl/.

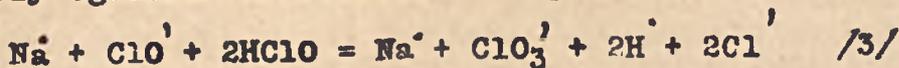
W roztworze alkalicznym:

HClO + OH' = H<sub>2</sub>O + ClO' powstaje sól /podchloryn/ dobrze  
zdysocjowana w przeciwieństwie do kwasu. Reakcja całko-  
wita przedstawi się:



Wniosek: w roztworze kwaśnym znajduje się mało jo-  
nów ClO', w alkalicznym dużo jonów ClO'.

Przy ogrzewaniu zachodzi reakcja:



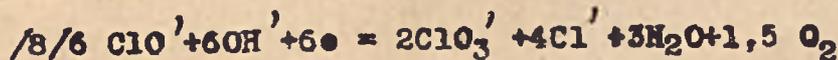
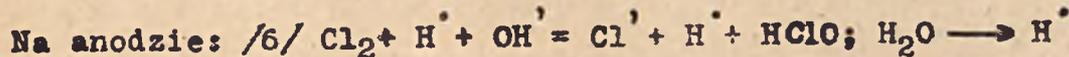
czyli kwas podchlorawy utlenia podchloryn do chloranu i HCl. Reakcja ta idzie tym lepiej, im większe jest stężenie HClO, tj. w roztworze kwaśnym. Temperatura podwyższona przyspiesza tę reakcję, mieszanie przeciwdziała jej, bo wyrównywa stężenie OH' i nie pozwala na zakwaszenie się cieczy anodowej. Nadmiar Cl<sub>2</sub> sprzyja tej reakcji, bo zwiększa zakwaszenie, tak samo dodatek HCl.

Podstawy elektrochemiczne.  
Elektrolizujemy roztwór NaCl.

Procesy pierwotne:

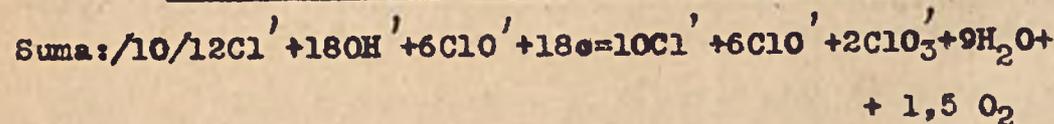


Procesy wtórne:



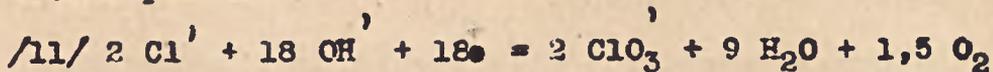
W miarę zwiększania się stężenia ClO' ostatnia reakcja zaczyna się wzmacniać. Nadchodzi czas, gdy tyle jonów ClO' powstaje w jednostce czasu, ile ich ginie.

Reakcje /4/ /6/ i /7/ dadzą się połączyć:



Gdy nastąpi równowaga, ilości ClO' powstającego i znikającego w tym samym czasie można skrócić; wzór przy-

bierze postać:



Z 18 e na utworzenie się  $\text{ClO}_3'$  idzie tylko 12 e, zaś 6e na wydzielenie się tlenu. Zatem maksymalna wydajność  $\text{ClO}_3'$  wynosi  $66 \frac{2}{3}\%$ .

N a k a t o d z i e zachodzi redukcja  $\text{NaClO}$  przez wodór:



Można to usunąć przez dodanie do roztworu dwuchromianu potasu /Miller/, który utlenia wodór /stężenie  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ok. 0,1 - 0,2%.

W a r u n k i o t r z y m y w a n i a p o d c h l o r y n u :

Jeśli chcemy mieć, o ile możliwości stężony roztwór podchlorynu, to stosujemy środki następujące:

1/ Duże stężenie  $\text{Cl}'$ , aby zmniejszyć względną ilość wydzielanych jonów  $\text{ClO}'$ . Stosować trzeba stężone roztwory soli. Można by ułatwić wydzielanie się  $\text{Cl}'$  przez platynowanie elektrod, lecz w technice takie elektrody nie mogą być stosowane, bo są nietrwałe.

2/ Małe stężenie  $\text{ClO}'$  przy anodzie, co osiąga się przez niską temperaturę, poza tym niska temperatura utrudnia utlenianie się na  $\text{ClO}_3'$ . Gęstość prądu powinna być duża.

3/ Odczyn obojętny, gdyż w kwaśnym tworzy się chemicznie  $\text{ClO}'_3$  /dużo  $\text{HClO}$ /, a w alkalicznym mamy dużo jonów  $\text{ClO}'$ , które wyładowują się na anodzie i elektrochemicznie tworzą  $\text{ClO}'_3$ .

W a r u n k i o t r z y m y w a n i a c h l o r a n ó w: Można stosować:

1/ Sposób czysto elektrochemiczny, tj. wyładowywanie się jonów  $\text{ClO}'$  wedle reakcji /8/. Należy wtedy utrzymywać odczyn alkaliczny, by ilość  $\text{ClO}'$  była duża.

Ten sposób jest zarzucony.

2/ Sposób chemiczno-elektrochemiczny: wykorzystuje się reakcję /3/, tj. utlenianie  $\text{ClO}^{\cdot}$  przez  $\text{HClO}$  na gorąco. Sprzyja temu oprócz wysokiej temperatury duże stężenie  $\text{HClO}$ , a więc odczyn kwaśny. Trzeba zakwaszać i dodawać  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Z u ż y c i e e n e r g i i i w y d a j -  
n o ś ć p r ą d u . Chodzi o jak najmniejsze zużycie energii przy największym stężeniu podchlorynu. Można wpłynąć na ten stosunek przez zwiększenie stężenia  $\text{NaCl}$ . Tylko część  $\text{NaCl}$  przechodzi w podchloryn i to tym mniej-  
sza, im stężenie jest większe. Np. dwukrotne zwiększenie stężenia  $\text{NaCl}$  powiększa stężenie  $\text{NaClO}$  mniej niż 2 razy. Maksymalne osiągalne stężenie chloru czynnego przy aparatach periodycznych wynosi 12 gr/litr, w ciągłych 30 gr/litr. Zużycie energii jest większe na 1 kg.  $\text{Cl}$  w podchlorynie stężonym, niż na 1 kg.  $\text{Cl}$  w podchlorynie rozcieńczonym.

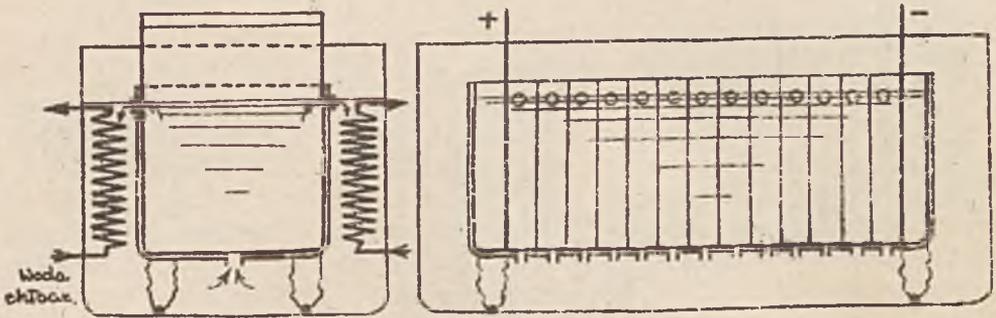
Wydajność prądu wynosi 87% - 65% /przy 15-25%  $\text{NaClO}$  gr/litr/.

Techniczne otrzymywanie podchlorynów. Aparaty dzielą

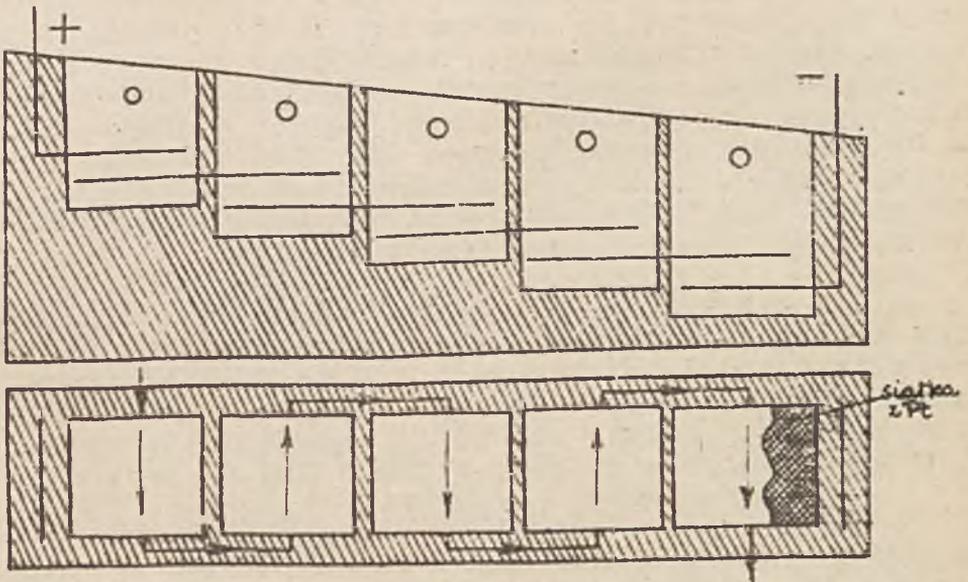
się na periodyczne i ciągłe.

A p a r a t H a a s a i O t t e l a /Rys.260/. Jest periodyczny, posiada dwie kadzie kamionkowe, jedna w drugiej. Wewnętrzna jest podzielona na szereg wąskich przedziałów przez elektrody z grafitu Acheson a zakończone u dołu i u góry szklę. Są to elektrody dwubiegunowe. U góry wewnętrznej kadzi znajdują się otwory do cyrkulacji cieczy, w dnie są również otwory. Ciecz pod wpływem wydzielającego się wodoru cyrkuluje i miesza się, co jest właśnie pożądane. Niską temperaturę utrzymują węzownice z wodą chłodzącą. Co pewien czas ciecz się zmienia. Na 1 kg. czynnego  $\text{Cl}$  o stężeniu ok. 12 gr./litr zużywa się 6,4 KWG i 14 kg. chloru sodu. Napięcie w jednym oddziale wynosi ok. 4,1 volta.

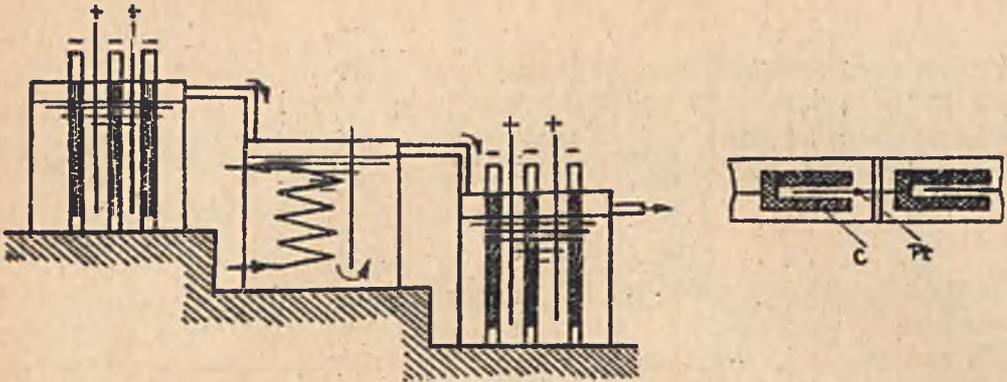
A p a r a t K e l l n e r a / S i e m e n s  
i H a l s k e / /Rys.261/ zbudowany jest w postaci



Rys. 260.



Rys. 261.



Rys. 262.

szeregu komór stojących schodkowo, przedzielonych ściankami szklanymi. Elektrody też są dwubiegunowe z siatki platynowej i są poziome /rysunek/. Ciecz płynie przez przegrody zygzakowato, praca jest ciągła. Dawniej dodawano  $K_2Cr_2O_7$ , ale to zanieczyszczało podchloryn solami chromu. Obecnie dodaje się  $CaCl_2$  i  $Ca(OH)_2$ . Tworzy się na katodzie cienka warstwa  $Ca(OH)_2$ , która utrudnia redukcję  $NaClO$ . Na 1 kg. czynnego  $Cl$  o stężeniu 50 gr./litr zużywa się 9 KWG. Napięcie wynosi 6 volt. Główną zaletą metody jest duże stężenie  $NaClO$ .

A p a r a t S c h u c k e r t ' a /Rys. 262/ posiada katody grafitowe i anody platynowe. Rysunek przedstawia dwie kadzie elektrolityczne do ciągłej pracy, przedzielone chłodnicą. Stosuje się elektrody dwubiegunowe; i tutaj dodaje się  $CaCl_2$ . Stężenie  $Cl$  wynosi do 20 gr./litr przy zużyciu 6 KWG/1 kg.  $Cl$  czynnego.

Z a s t o s o w a n i a p ł y n ó w b i e - l ą c y c h: do bielenia bawełny, cellulozy, w stężeniu ok. 0,5% czynnego chloru. Bielań szybciej niż wapno bielące, ale są od niego droższe. Stężenie oznacza się w procentach czynnego chloru. Rozkład zachodzi w alkalicznym roztworze z wydzieleniem tlenu:  $NaClO = NaCl + O$ . Bielenie pochodzi od tlenu "in statu nascendi". Z kwasami wydzielają  $Cl_2$ , jak wapno bielące.

Techniczne otrzymywanie chloranów /Rys.263/ odbywa się

metodą chemiczno-elektrochemiczną. Elektrolizujemy Na/K/Cl, starając się nie wyładowywać jonów ClO<sup>-</sup>, a zatem w roztworze kwaśnym. Temperatura musi być podwyższona, ogrzewa sam prąd / ciepło Joule a/, więc wanny są izolowane i duże. Chloran wytwarza się chemicznie. Powstaje roztwór NaClO<sub>3</sub> i KClO<sub>3</sub>, gdy stosować sylwinit. NaClO<sub>3</sub> jest dobrze rozpuszczalny w wodzie; gdy elektrolizować roztwór sylwinitu /np. Kałuskiego, elektroliza w Polsce/, to wobec jonów K<sup>+</sup> strąca się trudniej rozpuszczalny KClO<sub>3</sub>. Elektrolizery stoją tarasowo, ciecz spływa w dół. Są to żelazne izolowane cieplnie naczynia połączone z katodą. Katoda ta jest kratą żelazną z prętami sterzczącymi do góry. W pokrywie dziurkowanej wstawione są elektrody magnetytowe. Temperatura wzrasta od 50° do 90°. Wydajność dochodzi do 95%, zużycie energii wynosi 8 KWh/1 kg. KClO<sub>3</sub>, napięcie około 5 volt. Roztwór zawiera związki Cr i Fe /z dodanego K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> i kadzi/.

**P r z e r ó b k a r o z t w o r u:** chloran sodu wymienia się z KCl na KClO<sub>3</sub>; roztwór KClO<sub>3</sub> oziębia się i sól się strąca z powodu małej rozpuszczalności w niskiej temperaturze. Kryształy odwirowuje się, roztwór wraca do elektrolizy. Kryształy oczyszcza się przez powtórny krystalizację przy strącaniu chromianu przez BaCl<sub>2</sub>. Po odsączeniu na prasach filtracyjnych i wykrystalizowaniu, KClO<sub>3</sub> odwirowuje się i rozgniatą w gniotownikach. Często miesza się go z naftą na materiał wybuchowy, zwany miedziankiem.

**F a b r y k a c j a c z y s t o c h e m i c z n a .** Stosujemy Ca/OH/2:



Wpuszcza się Cl<sub>2</sub> do mleka wapiennego na gorąco, mieszając; chloran Ca przeprowadza się w sól K:



Odpadkowy CaCl<sub>2</sub> ma zastosowanie jako dodatek do karbidu przy fabrykacji cjanamidu metodą Polzenjusza.

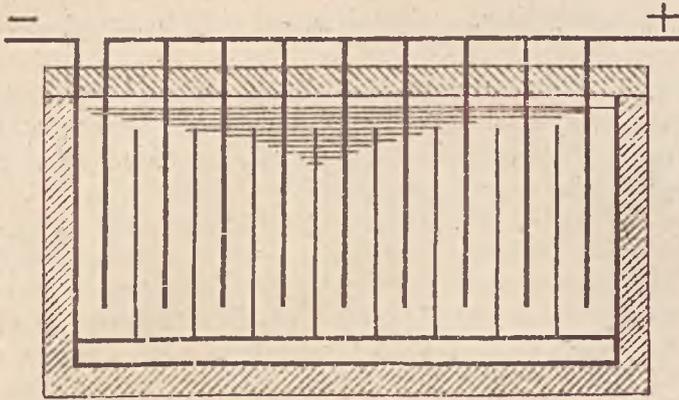


Рис. 265.

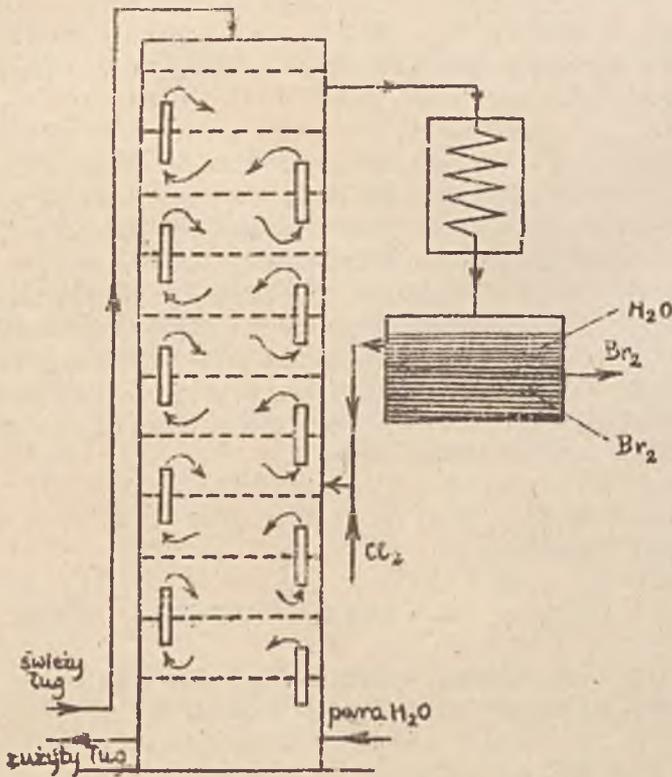


Рис. 264.

Tam też stosuje się jedynie wyżej opisany sposób wyrobu chloranu.

**Z a s t o s o w a n i a c h l o r a n ó w.** Stosują się jako środki utleniające przy wyrobie zapalek, ogni sztucznych, oraz do niszczenia zielska /Herbatox-Mościce/.

**Fabrykacja bromu.** Brom zawarty jest w ługach pokrysta-

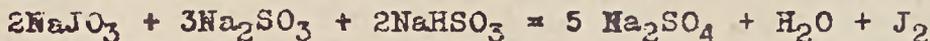
licznych po krystalizacji karnalitu/Stassfurt/ oraz w wodzie morskiej w dużym rozcieńczeniu. Otrzymuje się go z ługów bromowych w Stassfurcie przez działanie chloru gazowego w przeciwprądzie wieży Kubierschye: ciecz ścieka w dół jako deszcz krepki, chlor idzie do góry przez rury wraz z bromem i parą wodną /Rys.264/. Na każdym piętrze ruch gazu odbywa się w dół /prąd naturalny, powstaje ciężki Br<sub>2</sub>/. Pary bromu zmieszane z H<sub>2</sub>O i resztką Cl<sub>2</sub> kondensują się w węzownicy i oddzielają od wody w zbiorniku. Woda wraca do kolumny wraz ze świeżym chlorem, brom idzie do rafinacji, zawiera on bardzo mało chloru. Woda odciekająca u dołu wymienia w przeciwprądzie ciepło z ługiem, dążącym do wieży. Zawiera ona MgCl<sub>2</sub> i zostaje usunięta jako odpadek.

**Z a s t o s o w a n i a b r o m u:** do bromowania w przemyśle organicznym, do wyrobu KBr i innych bromków.

**B r o m e k p e t a s u.** Na opilki żelazne działa się pod wodą bromem. Powstaje Fe<sub>3</sub>Br<sub>3</sub> pochodzący od Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, z K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> daje on KBr, Fe(OH)<sub>3</sub> i CO<sub>2</sub>. Roztwór odśadcza się i krystalizuje.

**Fabrykacja jodu.** Jod zawarty jest w saetrze chilij-

skiej, w warstwie Caliche, jako NaJO<sub>3</sub>, w popiele roślin morskich /Kelp, Varech/, jako KJ i KJO<sub>3</sub>. Głównie otrzymuje się z saetry. Reakcja otrzymywania:



Jod strąca się jako szlam. Odciska się go w workach i sublimuje.

Z a s t o s o w a n i a j o d u: do produkcji jodków, jodoformu, barwników organicznych, w medycynie.

-----

### METALURGIA ŻELAZA.

Literatura. Ost-Rassow: Lehrbuch der chemischen Technologie, 1932, 784.

F.Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, 1930; Eisen: 4,137; Elektrische Oefen 8,162.

W.Mathesius: Physikalische und chemische Grundlagen des Eisenhüttenwesens.

Uwagi ogólne. Żelazo jest obok węgla najważniejszą

podstawą techniki współczesnej i jeszcze długo nią pozostanie. Zastosowanie jego polega głównie na wykorzystaniu znacznej wytrzymałości na odkształcenia, zwłaszcza w stopach z innymi ciałami jak C, Si, Mn, oraz Cr, Mo, W, Ni, etc. oraz na własności hartowania się stopów o pewnym określonym składzie przez nagłe oziębienie, co im nadaje znaczną twardość i sprężystość. Dużo znaczenie ma kowalność żelazną, tj. możność nadawa-

nia mu kształtów przez walcowanie i możliwość odlewania w formach.

Gatunki żelaza. W związku z własnościami wyżej wymie-

nionymi można podzielić rodzaje żelaza na:

1/ Żelazo chemicznie czyste miękkie i wysoko topliwe /t.t.1529<sup>o</sup>/, nie ma ono prawie zastosowania w technice. Przed stopieniem mięknie, daje się spawać i kuć.

2/ Żelazo surowe /żeliwo, surowka /, otrzymywane wprost z rudy, o składzie na ogół zmiennym, zawiera sporo domieszek: C /ok. 3 - 4%/ , Si, Mn, S, P, z których dwie ostatnie są szkodliwe, bo nadają mu kruchość: siarka na gorąco, fosfor na zimno. Posiada obniżony punkt topliwości, tym więcej, im więcej domieszek zawiera, topi się nie mięknięc, nie daje się kuć i spawać, używa się wprost, lub po przetopieniu na odlewy nie narażone na większe naprężenia, jest miękkie i daje się obrabiać. Poza tym służy jako surowiec do przerobu na produkty szlachetniejsze. Przerób polega na usunięciu fosforu i siarki oraz na uregulowaniu ilości węgla, krzemu, manganu i dodaniu ewentualnych domieszek innych metali.

Żeliwo dzieli się na:

a/ żeliwo szare, zawierające krzem /ok. 2%/ , który powoduje wydzielanie się znacznej części węgla jako grafitu, gdy reszta pozostaje jako  $Fe_3C$ . Grafit nadaje żelazu szarocść w przełomie. Takie żeliwo topi się około 1200<sup>o</sup> i używa na odlewy. Fosfor zwiększa jego płynność i kruchość. Przy większej zawartości krzemu staje się odporne na kwasy, nawet rozcieńczone i nazywa się żelazokrzemem.

b/ żeliwo białe, zawierające mało krzemu, a zato mangan / ok. 3% / posiada węgiel w postaci  $Fe_3C$  i  $Mn_3C$ . Mangan utrudnia wydzielanie się grafitu z krzepnącego żelaza i zatrzymuje węgiel jako węglik. Żeliwo białe używa się głównie do przerobu uszlachetniającego. Przy zawartości kilku do kilkunastu % Mn zwiększa się i roz-

puszczalność węgla; procent jego wzrasta do 7%. Takie żeliwo nazywa się zwierciadlistym, przełom ma jasny i gładki. Przy zawartości od 20% do 80% Mn, nazywamy je ferromanganem.

3/ Ż e l a z o k o w a l n e, uszlachetnione, zależnie od metody otrzymania nazywane zgrzewnym lub zlewным. Jest ono uboższe w węgiel od żelaza surowego / zawiera do 1,7% C /, topi się wyżej i przed tym przechodzi w stan ciastowaty: daje się kuć, spawać i walcować; posiada znaczniejszą wytrzymałość. Otrzymuje się z żelaza surowego przez proces "świeżenia" /fryszowania/, tj. utleniania domieszek powietrzem, lub domieszką rudy /tlenku/.

Żelazo zgrzewne powstaje przez świeżenie w niższych temperaturach w stanie ciastowatym przy ciągłym mieszaniu, ma budowę warstwową i zawiera sporo żużla. Obecnie zastosowanie jego zanika.

Żelazo zlewne powstaje przez świeżenie w stanie ciekłym, nadaje się do odlewów i do walcowania. Budowę ma bardziej jednorodną od zgrzewnego, ma mniej żużla, ale za to pęcherze powietrza i innych gazów osłabiające materiał. Odróżniamy gatunki następujące: bessemerowskie i thomasowskie świeżone w konwertorach; siemensmartinowskie świeżone w piecach z regeneratorem; tyglowe, uszlachetniane przez stapianie w tyglach /bardzo wysoki gatunek /; elektryczne, uszlachetniane przez stapianie w piecu elektrycznym, również bardzo wysokiego gatunku.

4/ S t a l jest pewnym gatunkiem żelaza kowalnego bogatszego w węgiel /od 0,5 do 1,7% C /, ściśle określić tego nie można, bo własności jej zależą bardzo od ilości i jakości domieszek. Cechą charakterystyczną jest możliwość hartowania, tj. znacznego zwiększenia twardości przez nagłe oziębienie niżej 150°. Przez ogrzanie można tym bardziej twardość zmniejszyć, im wyżej ogrzano. Temperaturę tę znacznie przesuwają ku górze dodatek wolframu. Stal może być zlewna i zgrzewna, bessemerowska, thomasowska, martinowska, tyglowa i elektryczna. Domieszki metali mają znaczny wpływ na jej własności:

Stal wolframowa jest odporna na rozhartowanie przy ogrzaniu, stosuje się do przyrządów działających na gorąco, np. świdrów, obrabiarek etc.

Stal chromowa i niklowo-chromowa jest bardzo twarda i odporna na działanie czynników chemicznych.

Stal manganowa jest szczególnie odporna na ścieranie się.

Stal niklowa jest bardzo ciągliwa, wytrzymała na rozrywanie i rdzę. Są to tak zwane stale szlachetne, interesujące szczególnie technologów, ponieważ pozwalają na budowę aparatur o niezastąpionych własnościach. Jako przykład służyć może aparatura do otrzymywania syntetycznego amoniaku /p. str. 287 / oraz budowa naczyń kwasoodpornych do kondensacji i absorpcji tlenków azotu,  $SO_3$  etc. /p. str. 354 /, kolumn do stężenia  $HNO_3$ , węzownic, przesyłaczy itp. Znane są szczególnie kwasoodporne stale Kruppa: V 2a, V 4a i inne; wyrabiamy je również i w Polsce pod nazwą stali Avesta /Huta Baildon/.

### Wytrzymałość na działanie czynników chemicznych jest

duża w stopach bogatszych w domieszki. Żelazokrzem jest odporny nawet na kwasy rozcieńczone, tak samo niektóre stale szlachetne i służą do budowy aparatów do kondensacji, np.  $HNO_3$ . Najsilniej działa  $HCl$ , najslabiej kwasy stężone np.  $H_2SO_4$  98%, mieszanina nitrująca etc. Stopy uboższe w domieszki i czyste żelazo łatwo ulegają kwasom.

### Układ żelazo węgiel. Układ ten rozpatrzemy ze stanowi-

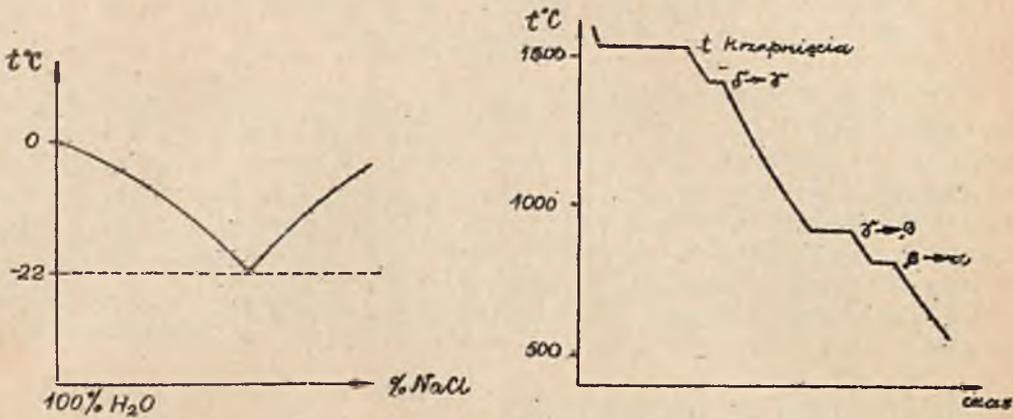
ska fizyko-chemicznego /Rys. 265/. Jest on podobny do układu woda/ $NaCl$ , przedstawionego obok, ale więcej złożony, gdyż węgiel z żelazem tworzy związek: c e m e n t y t  $Fe_3C$  /Rys. 266/, oraz roztwor stały /kryształy mieszane/: a u s t e n i t. Austenit może zawierać do 4,2% C /granica nasycenia/, węgiel w nim występuje jako  $Fe_3C$  rozpuszczony w żelazie. Czyste żelazo występuje jako  $\alpha$  /ferryt/,  $\beta$  i  $\gamma$  /powyżej  $1400^\circ$  obserwowano również żelazo  $\delta$  /, których punkty przejścia

poznaje się przy pomocy analizy termicznej. Żelazo krzepnąc i stygnąc równomiernie wykazuje zatrzymania się temperatury odpowiadające punktom przejścia jednych odmian w drugie. Węgiel występuje w żelazie jako grafit lub węgiel bezkształtny. Mieszanki eutektyczne są dwie: austenit z cementytem, czyli ledeburyt i ferryt z cementytem czyli perlit.

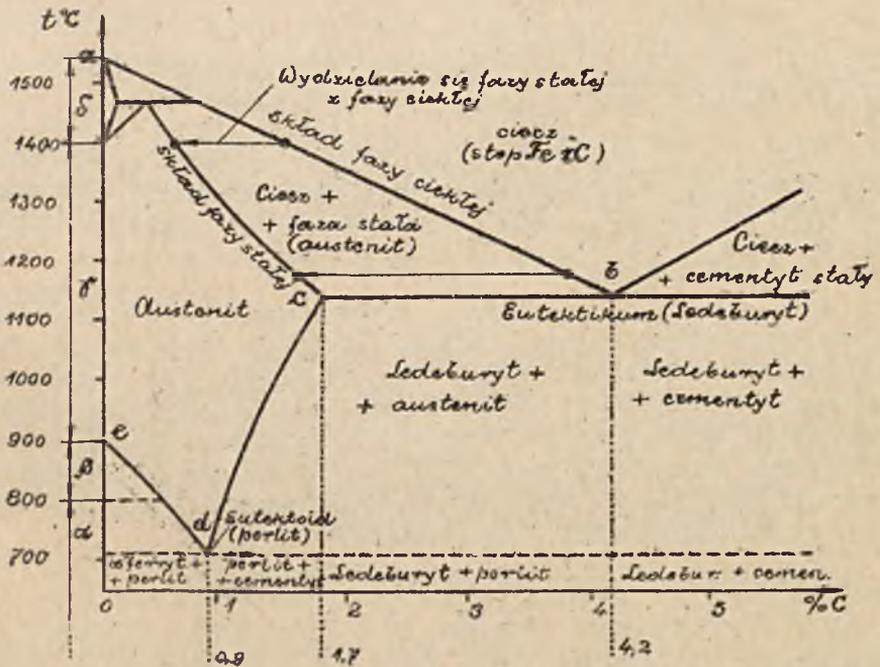
Powyżej 1529° stop jest ciekły i rozpuszcza węgiel ponad 5%. W 1529° krzepnie czyste żelazo jako ferryt  $\delta$  /0% C/, który po oziębieniu niżej 1400° przechodzi w  $\gamma$ , niżej 900° w  $\beta$ , niżej 800° w  $\alpha$ . Tylko ferryt  $\alpha$  jest magnetyczny. Stopy Fe z C /od 0 do 4,2% C/ krzepną tym niżej, im % C jest większy. Z cieczy wydzielają się kryształy mieszane: austenit. Skład cieczy przedstawia linia a - b, skład wydzielonej fazy stałej linia acb. Pole abc odpowiada cieczy z kryształami wydzielonego austenitu. Punkt b jest eutektyczny. Wydziela się tu faza stała o tym samym składzie, co faza ciekła. Kryształy są mieszaniną austenitu i cementytu /ledeburyt/. Na prawo od punktu b wydziela się ze stopu faza stała: cementyt /żeliwo białe/, lub gdy żelazo zawiera dużo krzemu, to głównie grafit. Temperatura eutektyczna wynosi 1130°, przy 4,2% C. Pole acde odpowiada austenitowi stałemu. Jest on drobnokrystaliczny i twardy, poniżej 710° istnieć nie może. Krzywa ed przedstawia granicę współistnienia austenitu z ferrytem, a krzywa dbc granicę współistnienia austenitu z cementytem. Punkt d odpowiada eutektykowi: ferryt + cementyt. Mieszanka o tym składzie /perlit/ tworzy się z austenitu niżej 710°. Przy większym % C przeważa cementyt, przy mniejszym ferryt.

Gdy austenit stały oziębić szybko niżej 150°. wówczas szybkość przemiany w ferryt i cementyt, względnie w perlit staje się bardzo mała i przechodzi on w bardzo twardy martenzyt. Na tym polega hartowanie stali. Ponieważ martenzyt jest twardszy od mieszaniny  $\alpha$  ferrytu z cementytem, więc stal hartowana jest twardsza od oziębianej powoli. Stal hartowaną można odhartować całkowicie, lub częściowo przez ogrzanie jej do 710° lub niżej i studzenie powoli.

Zależnie od temperatury ogrzania twardość zmniejsza



Rys. 265.



Rys. 266.

sza się więcej lub mniej i powstają barwy nalotowe różnych odcieni. Twardość ocenia się wedle odcienia nalotu. Jest to t.zw. odpuszczenie stali.

Wielką rolę odgrywa dla wytrzymałości struktura metalu. Bada się ją mikroskopowo, szlifując płytki z metalu i trawiąc ich powierzchnię różnymi odczynnikami; występują wtedy wyraźnie zarysy kryształów. W stali zawartość węgla nie może być za niska /wyżej 0,5%/. Duży wpływ na własności mechaniczne mają też domieszki metaliczne. Żelazo ubogie w węgiel /do 0,5% C/ jest miękkie, ciągliwe, nie kruche, w przeciwieństwie do stali hartowanej.

### Źródła żelaza w przyrodzie:

**Ż e l a z o r o d z i m e** występuje w meteorytach wraz z Ni, Co etc. Poza tym nie występuje wolne, bowiem utlenia się szybko. Z rud najważniejsze są:

**M a g n e t y t:**  $Fe_3O_4$ , bardzo bogaty w żelazo i czysty /do 73% Fe/ występuje na Uralu i w Szwecji. Jest czarny i magnetyczny, rysa jego jest czarna.

**H e m a t y t:**  $Fe_2O_3$  zawiera do 70% Fe, barwa jest ciemnoczerwona, rysa wiśniowa; jest to ruda bardzo cenna. Występuje w U.S.A., w Hiszpanii i Afryce południowej.

**L i m o n i t:**  $2 Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$  zawiera do 52% Fe, ma barwę brunatną, rysę rdzawą, tworzy charakterystyczne skupienia grochowe, nerkowe, skorupowe i soplewe, czasem bywa włóknisty. Jest bardzo rozpowszechniony i mało czysty. Występuje w Niemczech, Luksemburgu. Lota ryngii /ruda Minette, zawiera fosfor/ i w Polsce południowo-zachodniej. Do tej samej kategorii należą rudy łakowe, albo darniowe, mało czyste.

**S y d e r y t:**  $FeCO_3$  zawiera do 45% Fe, jest jasnobrunatny i zbity, zawiera Mn, Ca i Mg jako węglany. Nie zawiera fosforu i jest rudą cenną. Wymaga prażenia wstępного dla usunięcia  $CO_2$ .

**S f e r o s y d e r y t** zawiera glinę. Znajduje

się u nas pod Wieluniem.

**P i r y t:**  $\text{FeS}_2$  bezpośrednio nie da się użyć, dopiero po wypaleniu siarki, wyprażeniu z chlorkami i wyługowaniu  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$  etc. Wtedy jest wysokoprocentowy /ok. 65%  $\text{Fe}$  / i wolny od fosforu.

**I n n e ź r ó d ł a ż e l a z a:** a/ odpadki /żużle/ z pieców pudlarskich od świeżenia surowca, trudno się redukujące; zawierają one żelazo jako krzemian; b/ łom żelazny częściowo zardzewiały. Trzeba dbać o dobór łomu wolnego od innych metali / $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$ , etc./.

**I n n e r u d y** zwłaszcza manganu są też potrzebne. Z rud manganu wymienić należy: brunatniak /braunsztyt, piroluzyt/ :  $\text{MnO}_2$ ; Hausmanit:  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ; szpat manganowy:  $\text{MnCO}_3$ . Złoża znajdują się na Kaukazie, w Niemczech i w Hiszpanii.

Przygotowanie rud. Ruda musi być przede wszystkim sor-

towana po czym bezpośrednio idzie do pieca, rzadziej praży się ją przedtem, jak np.  $\text{FeCO}_3$ . Rudy ubogie wzbogaca się mechanicznie, przez odpławianie złoża posiadającego mniejszy ciężar właściwy, albo stosuje się metodę flotacyjną opisaną na stronie 154. Są one wtedy drobnoziarniste i aby nie zatkały pieca, trzeba je brykietować, lub spiekać /aglomerować/. Wzbogaca się też czasem magnetycznie.

**T o p n i k i.** Rudy zawierają domieszki kwaśne / $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ / i zasadowe / $\text{CaO}$ , etc./. Zależnie od ich charakteru, co ustala analiza, dodaje się topników, by domieszki związać i przeprowadzić w szlakę. Do rud kwaśnych topniki powinny być zasadowe / $\text{CaCO}_3$ , dolomit/, do alkalicznych kwaśne, np. łupek gliniasty, granit.

Paliwo Dawniej stosowano węgiel drzewny. dziś stosu-

je się go tylko tam, gdzie jest dużo lasów /Ural, Kanada/. Węgiel drzewny jest za drogi. Stosujemy koks specjalny hutniczy, jest on mniej czysty od węgla drzewnego, ale tańszy, więcej wytrzymały i nie zgina się w piecu, pod ciśnieniem ładunku. Po zmieszaniu wedle

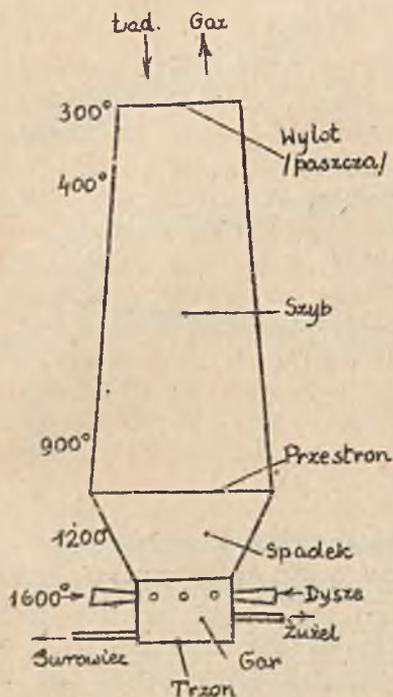
analizy ładuje się wagoniki i wyciąga je nad piec: ładunek spada automatycznie przez leż i podwójne zamknięcie do wnętrza.

Rozwój sposobów wytapiania żelaza. Z początku redukowa-

no rudę w ogniskach otwartych; temperatura była niska i powstawało ciasto, które przerabiano i kuto otrzymując bezpośrednio żelazo zgrzewne ubogie w węgiel. Potem powstały piece szybowe z dmuchawami hydraulicznymi i temperatura wytapiania wzrosła, otrzymano płynne żeliwo surowe, a więc produkt bogaty w węgiel. Piece te były zasilane węglem drzewnym. Żelazo surowe używano do odlewów, lub uszlachetniano przez zgrzewanie i odwęglanie w piecu pudlarskim /płomiennym/. Obecnie wymiary pieców szybowych powiększyły się, dmuchawy pędzone są silnikami spalinowymi i powietrze wdmuchiwane, ogrzewane jest do  $700^{\circ}$  -  $800^{\circ}$  w regeneratorach Cowper'a. Żelazo surowe uszlachetnia się w konwertorach, lub piecach Siemens-Martina, tyglowych i elektrycznych.

Proces wielkopiecowy. Piec szybowy do redukcji rud żelaznych nosi nazwę pieca wielkiego. Kształt jego /dwa stożki odwrócone względem siebie /stoi w związku z rozszerzalnością materiału podczas ogrzewania się. Nazwy poszczególnych części pokazane są na rysunku 267. Wymiary: wysokość wynosi do 35 metrów, pojemność do 750 m<sup>3</sup>, przerób dzienny do 700 tonn. Materiał: szyb zbudowany jest z cegieł ogniotrwałych z dużą zawartością  $Al_2O_3$ , tak samo spadek. Chodzi o zmniejszenie działania żużla na grąco. Trzon i gar buduje się z cegieł węglowych, cegły ściągnięte są obręczami żelaznymi. Szyb nie spoczywa na spadku, lecz dla odciążenia jest od niego niezależny i opiera się na żelaznych dźwigarach. Grubość ścian pieca wynosi około 0,6 metra, grubość trzonu 2 metry. Fundament jest betonowy i bardzo mocny. Trwałość cegieł podwyższa się przez chłodzenie z zewnątrz wodą.

S c h e m a t i n s t a l a c j i przedstawia rysunek 268. Wagoniki z ładunkiem wciągane są przez dźwig /1/ nad zamknięcie pieca /2/; jest ono uszczelnione, otwiera się i zamyka automatycznie pod naciskiem ładunku. Stąd ładunek dostaje się do pieca /3/, u dołu którego przez pierścien i szereg dysz /4 i 5/ wtlaczane



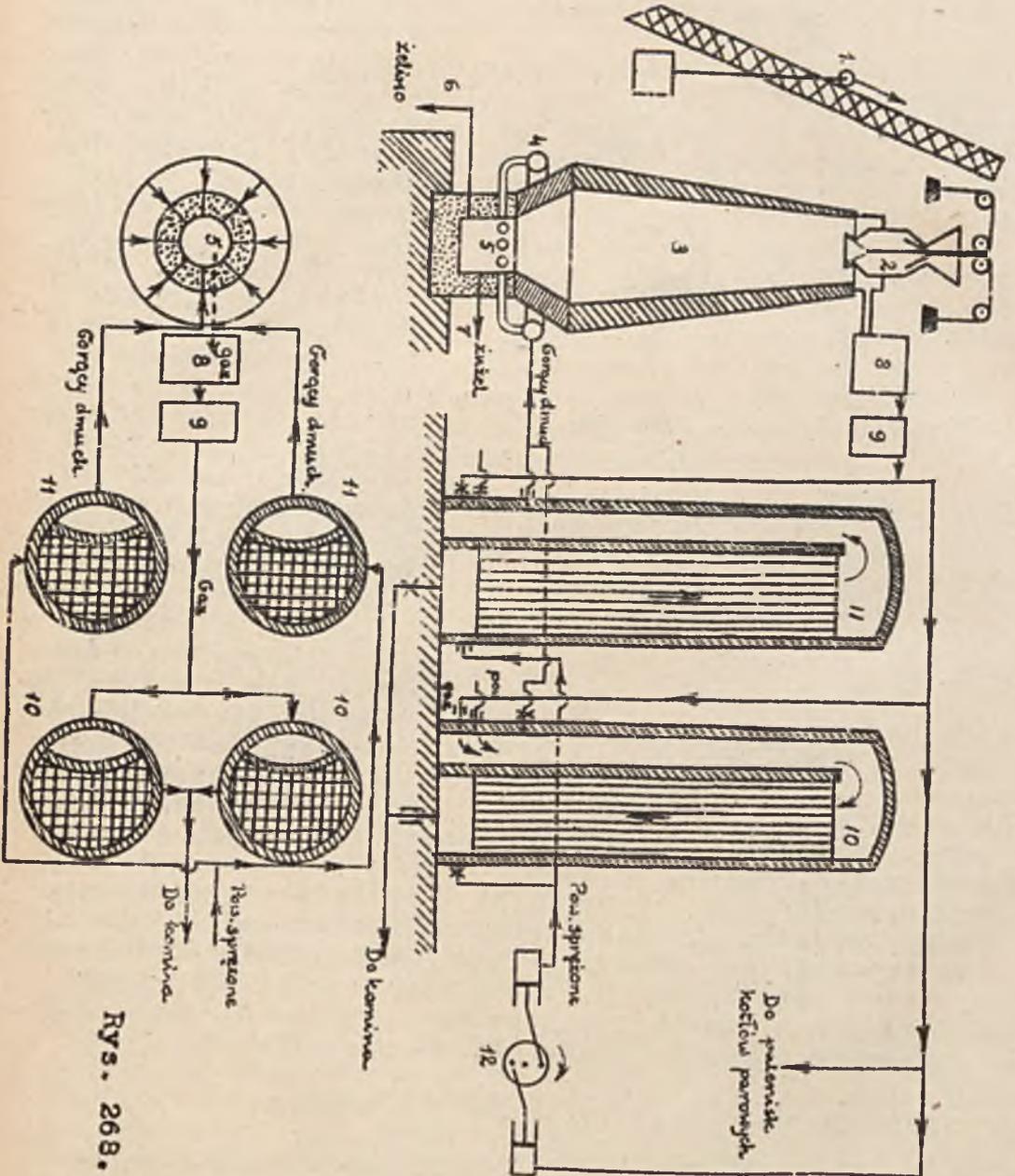
Rys. 267.

jest gorące powietrze. Surowiec spływa przez otwór w garze zamykany ogniotrwałym korkiem z szamoty /6/. Odbywa się to co pewien czas, co kilka godzin. Żużel spływa przez otwór /7/ wyłożony brązem chłodzonym wodą, by nie rozpuszczał ścian pieca, w sposób ciągły. Gaz uchodzący z pieca zawiera dużo pyłu. Używa się go do spalania w regeneratorach i do pędzenia silników poruszających dmuchawy; do tego celu trzeba go odpylić. Stosuje się komorę pyłową /8/ i mokrą płuczkę /9/. Odpylanie do regeneratorów Cowpera może być o wiele mniej staranne, niż do silników spalinowych. Następnie gaz dąży do regeneratorów Cowpera, których jest najczęściej 4; działają po dwa na przemian. Przez

jedne przechodzi gaz wielkopiecowy, zasysa powietrze, spala się i ogrzewa wyłożenie /10/, przez drugie przepływa powietrze tłoczone przez sprężarkę i ogrzewa się /11/. Sprężarka poruszana jest silnikiem spalinowym /12/; nadciśnienie jego wynosi  $\frac{1}{2}$  atm. Czasem powietrze osusza się przed sprężeniem np. przez wymrozenie, co jednak jest drogie i rzadko się stosuje; około 40% gazu idzie do aparatów Cowpera, około 40% do silników.

S t o s u n k i   i   l o ś c i o w e .

Surowiec: Na 500 tonn surowca /produkcja 1 dnia/ zużywa się 1250 tonn rudy, 500 tonn koksu i 2000 tonn powietrza.



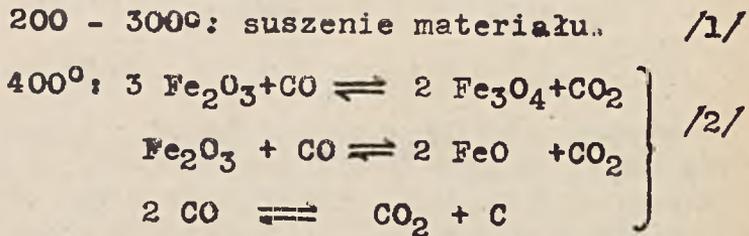
Rys. 269.

Produkty: żelazo jest to surowiec biały, lub szary. Gaz ma wartość opałową 600-900 Kcal/m<sup>3</sup>, zawiera do 15 gramów pyłu w m<sup>3</sup>, po odpyleniu do 0,02 gr/m<sup>3</sup>, skład jego jest następujący: 60% N<sub>2</sub>, 30% CO, 8-10% CO<sub>2</sub> i małe domieszki CH<sub>4</sub> i H<sub>2</sub>. Z 1 mola O<sub>2</sub> powstaje 1 mol CO<sub>2</sub> lub 2 mole CO.

Zużel składa się z krzemianów, glinokrzemianów, fosforanów wapnia z domieszką FeO, MnO, MgO, CaS. Skład krzemianów bliski jest do składu wyrażonego przez wzór: 2 CaO. SiO<sub>2</sub>. Wprowadza się je w stanie ciekłym do wody i granuluje. Ilość żużla jest wagowo równa ilości żelaza surowego, a objętościowo około 2½ raza większa. Dawniej zalegały one w wielkich stosach na terenach hut obecnie używane są do wysypywania dróg, budowania nasypów, do wyrobu kostki brukowej; próbowano też zużywać je do wyrobu SO<sub>2</sub> z gipsu /p.str.150/. Najlepszym zastosowaniem jest przeróbka na cement, którego własności nie ustępują własnościom cementu portlandzkiego. Jest to t.zw. cement wielkopieczowy /p. Zaprawy/.

Procesy zachodzące w wielkim piecu. Reakcje przebiegają zależnie od temperatury, która wzrasta od wylotu do garu. /Rys.269/.

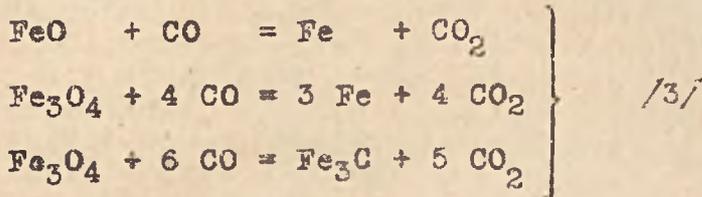
Kolejność reakcji jest następująca:



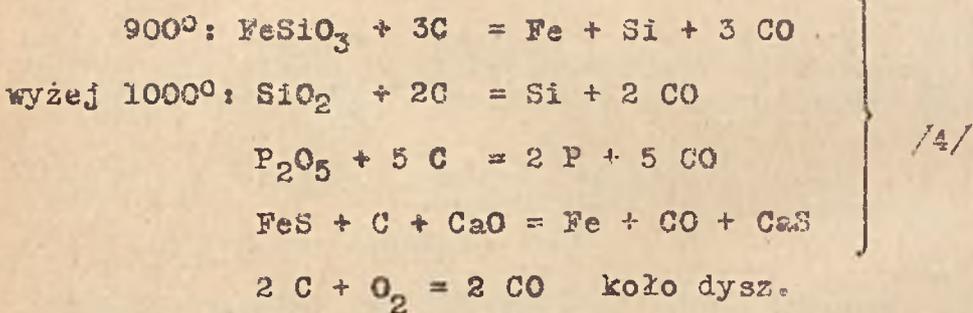
Węgiel strąca się na rudzie i po wydzieleniu żelaza jeszcze w stanie stałym rozpuszcza się w nim. Reakcje /2/ są odwracalne i nie dobiegają do końca, szybkość jest mała i dlatego zawsze mamy w gazie CO i CO<sub>2</sub> w stosunku ok. 3:1. Im stosunek CO<sub>2</sub> : CO jest większy, tym lepsze jest wyzyskanie ciepła w samym piecu. Podwyższanie pieca nie ma poza pewną granicą wpływu na stosunek CO<sub>2</sub> : CO, bo temperatu-

Rys. 269.

ra u góry jest niska i szybkość reakcji:  $2 \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$  jest bardzo mała, choć równowaga jest przesunięta na prawo. W  $400^\circ$  reakcja przebiega z praktycznie dostateczną szybkością wobec kontaktowego działania  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . W wyższych temperaturach przebiegają reakcje dalszej redukcji tlenków żelaza, np. wedle wzorów:



Procesy te są bardzo skomplikowane, występuje prócz wyliczonych jeszcze szereg innych faz stałych, a więc wiele układów dwuzmiennych. Około  $800^\circ$  zaczyna się rozkład  $\text{CaCO}_3$  na  $\text{CaO}$  i  $\text{CO}_2$ . Powyżej  $800^\circ$  następują reakcje, w których czynnikiem redukującym jest nie  $\text{CO}$ , lecz sam węgiel:



Wyżej  $1200^\circ$  w najszerszym miejscu pieca wszystko się topi, spływa w dół i rozdziela na 2 warstwy: żużel zbiera się u góry, surowiec u dołu. Ważne jest, by atmosfera w piecu nie była utleniająca, bo żelazo przechodzi do żużla. Bywa to wtedy, gdy nabój jest za mało przenikliwy, lub jest za mało powietrza. Wtedy piec "zamarza". Gdy jest za wysoka temperatura w szybie, to powstają straty w dużej ilości  $\text{CO}$ , zachodzi spiekanie się ładunku i zawisanie jego /nie chce posuwać się w dół/. O zaburzeniach w biegu pieca można dowiedzieć się z analizy gazu i ze stanu żużla. Prowadzenie wielkiego pieca jest trudne, zmiany odbijają się po dłuższym czasie, około 24 godzin.

S t o s u n k i   c i e p l n e .

Redukcja na	FeO	pochłania	ok. 30%	ciepła	} procesy endoter- miczne
"	" Fe	"	" 10%	"	
"	" P i Si	"	" 5%	"	

Efekt użyteczny wielkiego pieca wynosi do 45%. Drugie tyle ciepła uchodzi w gazie + ciepło zawarte w CO. Jeśli uwzględnić ciepło, zawarte w gazie, to efekt dochodzi do 92%. Tylko część tego ciepła zużywa się do podgrzewania, gdyż jest go za dużo, resztę spala się pod kotłami i pędzi się silniki dmuchaw.

Przykład obliczenia wydajności wielkiego pieca i zużytkowania gazu:

a/ Współczynnik wydajności :

Skład gazu wielkopieczowego		Ciepło namacalne /t = 3000/	Ciepło utajone
N <sub>2</sub>	0,59	1,83 Kcal.	-
CO	0,28		19,04 Kcal.
CO <sub>2</sub>	0,12	0,35	-
H <sub>2</sub> O	0,01	~ 0	-
<hr/>		<hr/>	
Razem	1,00	2,18 Kcal.	19,04 Kcal.
		Razem	21,2 Kcal.

Ilość węgla zużytego da się obliczyć z ilości CO i CO<sub>2</sub>: 1 mol CO powstaje z 1 mola C tak samo 1 mol CO<sub>2</sub>. Zużyto zatem węgla 0,40 mola. Zakładamy przy tym dla uproszczenia, że CO<sub>2</sub> nie tworzy się z CaCO<sub>3</sub> w piecu.

Ciepło wprowadzone z węglem: 0,40 · 97,2 = 38,9 Kcal.  
 " wykorzystane bez regeneracji: 38,9 - 21,2 = 17,7 Kcal.  
 Współczynnik wydajności: 17,7 : 38,9 = 0,45.

b/ Zużytkowanie gazu do regeneracji:

Ilość powietrza wprowadzonego do pieca na 1 mol gazów odlotowych.

N <sub>2</sub>	0,59	mola
O <sub>2</sub>	0,15	

Razem 0,74 mola

Ilość ciepła, które ogrzewa to powietrze do temp 800°:

$$0,74 \cdot 5,82 = 4,31 \text{ Kcal.}$$

Ilość ciepła, które dostarcza  
gaz spalający się:

21,2 Kcal.

4,31

Zatem należy zużyć gazu do regeneracji:----- 100%=20,3%,

21,2

w rzeczywistości więcej ze względu na straty ciepła..

Redukcja w piecu elektrycznym różni się od redukcji w

piecu wielkim tym, że węgiel nie jest paliwem, a tylko reagentem: ciepła dostarcza prąd. To postępowanie opłaca się tylko tam, gdzie prąd jest tani, np. w Szwecji

Przetapianie surowca do odlewów odbywa się w piecach

szybowych ok. 5 metrów wysokości, zasilanych surowcem i koksem z dodatkiem CaCO<sub>3</sub> dla zmniejszenia procentu siarki. Spala się przy tym sporo krzemu. Żeliwo jest szare, krzepnąc powiększa objętość podobnie jak lód, ale po oziębieniu kurczy się /ok. 1%/. Odlewa się je w formy z piasku formierskiego bardzo plastycznego. Odlew obrabia się, bowiem żeliwo szare jest miękkie. Zawartość fosforu jest tu pożądana do pewnej granicy, bo powiększa płynność żeliwa, natomiast czyni je kruchym.

Uszlachetnianie żelaza surowego. Stosuje się sposoby

następujące:

- 1/ pudlowanie /zgrzewanie/, obecnie zarzucone.
- 2/ świeżenie w stanie ciekłym:

a/ w konwertorach wyłożonych cegłami kwaśnymi /met.

Bessemer a/,

b/ w konwertorach wyłożonych cegłami alkalicznymi /met.

Thomas a/.

c/ w piecu ogrzewanym gazem z regeneracją ciepła /met. Siemens-Martin a/;

3/ rafinowanie:

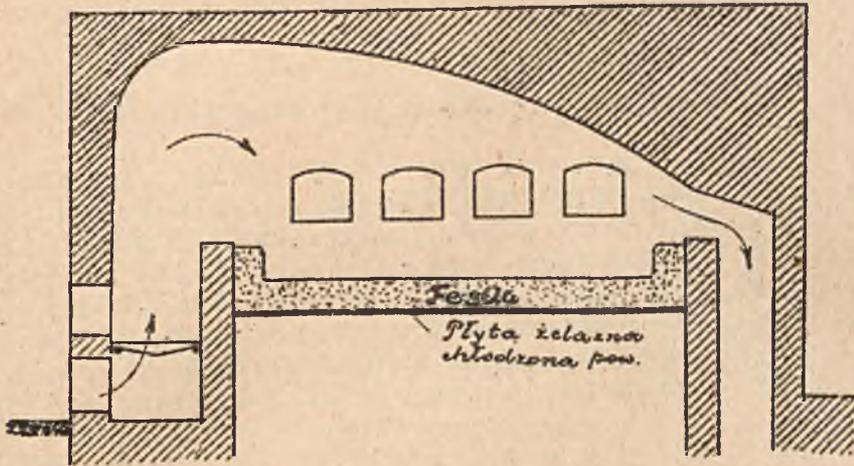
a/ w tyglach,

b/ w piecu elektrycznym łukowym lub indukcyjnym.

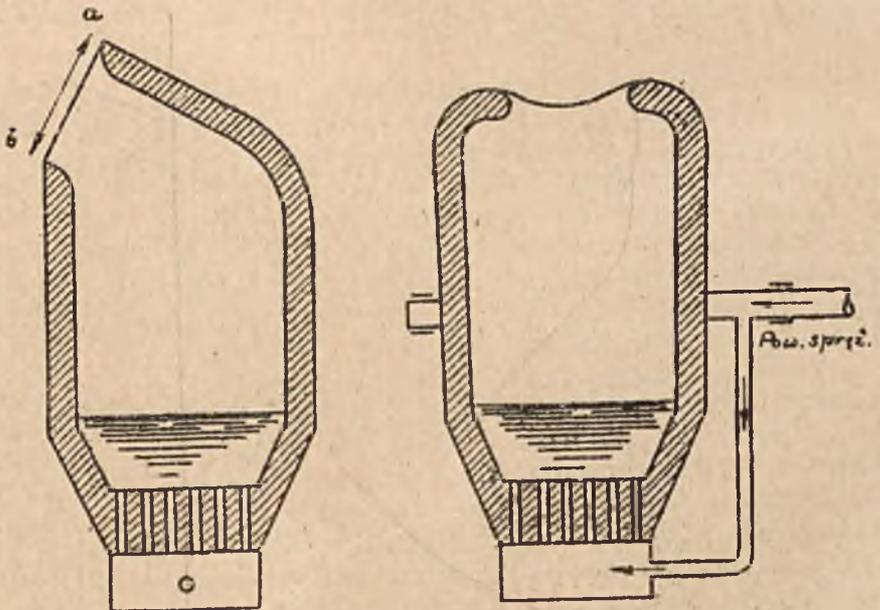
Proces pudlarski polega na przewracaniu żelaza w stanie półciekłym na trzonie pieca płomiennego /Rys. 270/ przy pomocy drągów żelaznych. Świeży tlen w gazach spalinowych, oraz dodatek żużla / $Fe_3O_4$ /. Trzon wyłożony jest  $Fe_3O_4$ . Stop zawiera dużo żużla, który potem należy wykruszyć przez przekucie młotem parowym lub prasą hydrauliczną. Praca w piecu jest periodyczna i trwa 2 godziny. Straty metalu wynoszą ok 15%.

Proces Bessemera polega na świeżeniu żelaza surowego w konwertorze zwanym gruszką /Rys. 271/ przez wdmuchiwanie powietrza przez dysze we dnie konwertora. Żelazo pozbawia się węgla, manganu, krzemu w znacznym stopniu; domieszki te ulegają spaleniowi i częściowo tworzą szlakę, reagując z wyłożeniem konwertora, częściowo uchodzą jako gazy, np. CO.

Żeliwo powinno zawierać dużo krzemu, bo ciepło spalania jego utrzymuje temperaturę wyższą niż temperatura krzepnięcia żelaza świeżonego. Temperatura ta wzrasta w miarę świeżenia. Fosfor nie spala się i zostaje w żelazie, dlatego powinno go być mało, mniej niż 0,1%. Konwertor zbudowany jest z żelaza kutego i wyłożony cegłami ogniotrwałymi, zawierającymi dużo  $SiO_2$  /cegły kwaśne/. Dno ubite jest z piasku kwarcytowego i gliny, posiada około 100 dysz, do których doprowadza się sprężone powietrze. Żelazo ciekłe doprowadza się do konwertora przechylonego w kierunku a i wlewa doń do jednej ósmej objętości. Potem zaczyna się tłoczyć powietrze i wyprostowuje konwertor. Proces trwa krótko, do 20 minut. Z wylotu uchodzą gazy / $H_2$ , CO/ rozżarzone z parami Mn i Na. Przebieg świeżenia kontroluje się spektroskopem; zniknięcie linii Mn wskazuje koniec procesu. Węgiel spala się zapewne przy pomocy tlenku żelaza. Ciepło spalania się jego mało się przyczynia do podniesienia temperatury, bo tworzy się CO, nie  $CO_2$ . Przez przechylenie gruszki w kierunku b metal się wylewa.



Rys. 270.



Rys. 271.

**P r o c e s T h o m a s a** prowadzi się w konwertorze wyłożonym cegłami alkalicznymi i z dodatkiem 15 % CaO. W tych warunkach spala się fosfor i przechodzi do szlaki jako fosforan /p. str. 384/. Można przerabiać rudy bogate w fosfor, np. Minette, o zawartości 1,8% do 2,5% P. Tutaj fosfor jest głównym dostawcą ciepła, krzemu powinno być mało, bo powstaje za dużo żużla. Przebieg spalania w czasie przedstawia wykres /Rys. 272/. Fosfor spala się dopiero po spaleniu węgla, mangan pod koniec częściowo redukuje się z żużla. Przebieg kontroluje się nie spektroskopem, a przez wybieranie próbki i kucie; wobec fosforu próbka jest krucha. Ponieważ z początku spala się mało fosforu, więc temperatura żelaza surowego powinna być dostatecznie wysoka, by nie zakrzepło /bieg zimny/.

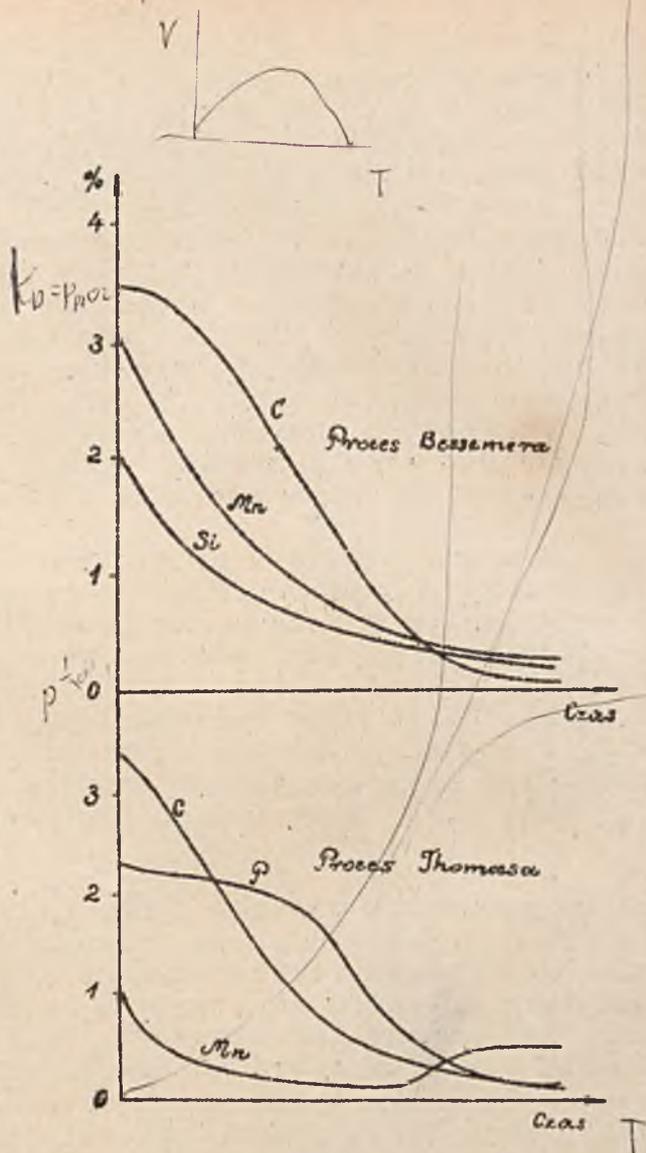
**N a w ę g l a n i e.** Zarówno w procesie Bessemer'a, jak Thomas'a należy usunąć FeO rozpuszczony w żelazie i czyniący je kruchym oraz podnieść zawartość węgla do pożądanej normy /np. dla otrzymania stali/. Odbywa się to przez dolanie żelaza zwierciadlistego i zmieszanie w kadzi. Żużel musi być usunięty, bo węgiel zredukuje  $P_2O_5$  i fosfor przejdzie do żelaza. Można też nawęgląć proszkiem kokсовym. Mangan zabiera siarkę od żelaza, dając MnS, odgrywa więc rolę odsiarczającą.

**P r o c e s S i e m e n s - M a r t i n a** polega na świeżeniu w piecu ogrzewanym gazem generatorowym. Ponieważ temperatura jest wysoka /wyżej 1500°/, więc trzeba stosować regenerację ciepła /p. str. 44/. 4 regeneratory działają na przemian parami. Wyłożenie pieca może być kwaśne lub zasadowe, dodaje się też wapna, podobnie jak w procesie Thomas'a. Ponieważ ciepło dostarczane jest nie tylko przez krzem lub fosfor, a przez gazy, więc można przerabiać surowiec z małą zawartością P i Si. Jako środek świeżący służy domieszka rudy lub żelomu utlenionego /zardzewiałego/, oraz gazy z nadmiarem tlenu. Wytwórczość pieców jest mniejsza niż konwertorów, bo proces trwa dłużej /do 8 godzin/, ale za to materiał jest lepszy /dobre gatunki stali, stale specjalne/. Schemat pieca znajduje się na rysunku 273. Gaz dostarcza generator z rusztem obrotowym /typ Kerpely ego/.

Gaz i powietrze nagrzewają się w regeneratorach. Raz

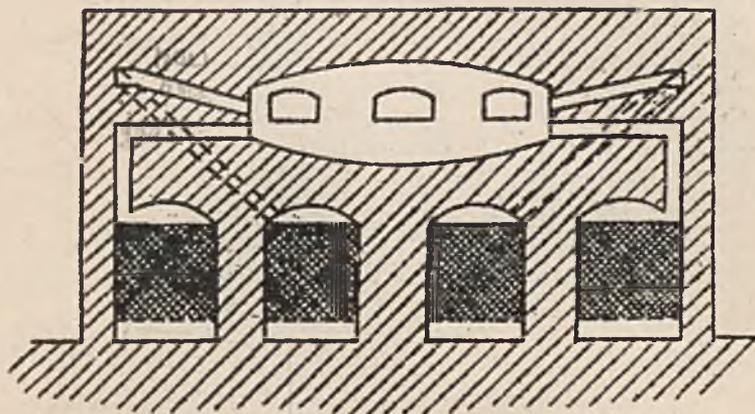
działa ogrzewająco jedna para, raz druga. Zmiana biegu uskutecznia się przez przestawienie klap. Płomień w piecu raz ma kierunek od lewej strony do prawej, potem odwrotny. Ładowanie odbywa się przez okna. Pożądanym jest duży % CO w gazie, który, spalając się silnie promieniuje ciepło /p.str.36/.

Dalsza obróbka żelaza z lewego polega na 1/ nawęgleniu, 2/ odlananiu w formy, przekuwaniu i 3/ walcowaniu. Przy tęczeniu w formach powstają jamy wewnątrz bloku wskutek kurczenia się żelaza; skład stopu krzepnącego od zewnątrz jest inny niż od wewnątrz i tworzą się pęcherze z gazów zaabsorbowanych i wydzielonych podczas krzepnięcia / $H_2$ ,  $N_2$ , CO/. Walczy się z tym różnymi sposobami np. doбором kształtu form /rozszerzone u góry/. ogrzewaniem podczas krzepnięcia i t.p. Wady te obniżają wytrzymałość bloków. Bloki zestawione przekuwają się i walcują. Oprócz przekuwania, używa się żelazo do odlewów /odlew stalowy/.



Rys. 272.

Rafinacja i stale specjalne.



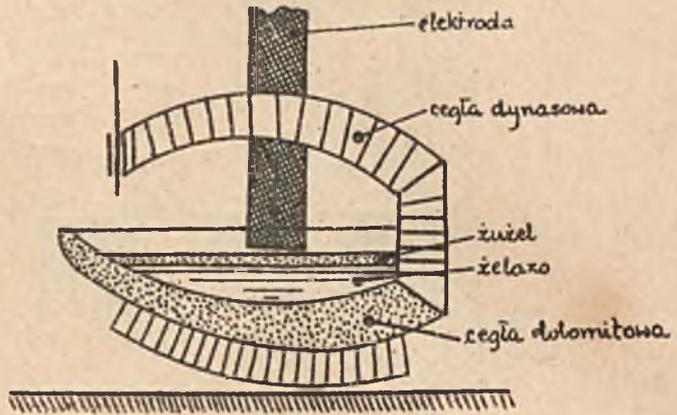
Rys. 273.

Proces tygłowy /Krupp'a/ polega na topieniu stali w małych tygłach grafitowych. Uchodzą pęcherze gazów, stal staje się jednorodna i pozabawiona żuźla. Zawartość wielu tygli zlewa się razem, co jest bardzo trudne w praktyce i wymaga doskonałej organizacji pracy. Taka stal używa się do części szczególnie odpowiedzialnych, np. na lufy armatnie. Nie ma tu właściwie świeżenia, a uśrednianie stopu. Sposób ten jest drogi.

Proces elektryczny bardziej masowy polega na topieniu stali w piecu łukowym, w którym jedną elektrodą jest stal /piec Heroult'a/, lub obie elektrody są węglowe i łuk tworzy się nad metalem /piec Stassano/. W piecu indukcyjnym stal jest rdzeniem rozgrzewanym przez prądy wirowe, cewka wytwarza pole magnetyczne /piec Rodenhauser'a/. Dodaje się CaO dla usunięcia siarki i fosforu, dodaje się też innych metali w celu otrzymania stopów. Można łatwo wytwarzać stopy interesujące chemików z powodu odporności na działanie kwasów, zasad, gazów etc.

Rysunek 274 przedstawia piec łukowy Heroult'a. Dwie elektrody grafitowe zamykają obwód poprzez żelazo, warstwa szlaku chroni żelazo od utleniania się. Rys. 275 przedstawia piec indukcyjny Röchling-Rodenhauer'a. Metal znajduje się w panwi, którą przenika elektromagnes

prądu zmien-  
nego. Prądy  
wirowe rozgrze-  
wiają żelazo i  
utrzymują je po-  
wyżej temperatu-  
ry topnienia.



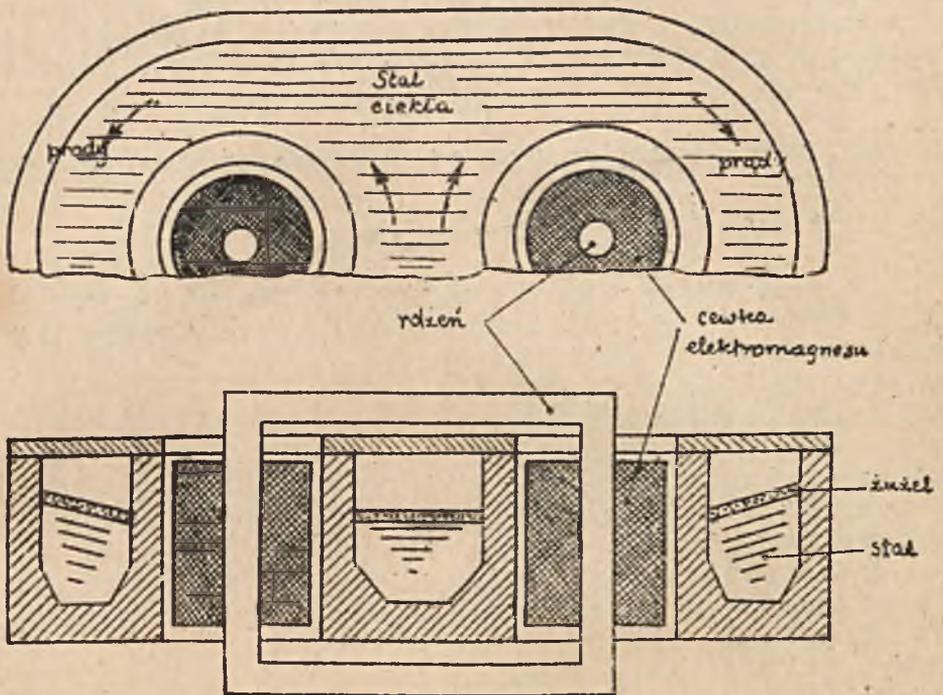
Rys. 274.

### METALURGIA CYNKU.

Literatura: Ost-Rassow, Lehrbuch der chemischen Technologie, 1932, 870.  
Fr.Ullmann. Enzyklopädie der technischen Chemie, 1930. Zink: 10, 597.  
R.G. Max Liebig: Zink und Cadmium.

Uwagi ogólne. Cynk stał się ważnym metalem użytkowym,

gdy odkryto jego własność walcowania się w temperaturach 100-150°. Polska ma poważny udział w produkcji cynku. Produkcja hutnicza cynku polega na połączeniu redukcji z destylacją metalu i to ją różni od produkcji innych metali, obecnie rozwija się również metoda elektro-



Rys. 275.

chemiczna. Górny Śląsk jest ośrodkiem przemysłu cynkowego w Polsce; wszystkie huty przypadły Polsce, część kopalni rudy Niemcom.

Źródła cynku w przyrodzie:

Blenda cynkowa:  $ZnS$ , surowiec cynku i  $SO_2$ .

Galman:  $ZnCO_3$  z domieszkami izomorficznymi Fe, Mn, Ca, Mg.

Wilemit:  $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$ .

Cynkit:  $ZnO$  i Franklinit:  $ZnO \cdot Fe_2O_3$

Trzy ostatnie znajdują się w Ameryce. W Polsce największą rolę gra blenda cynkowa /Sląsk Górny, wyżyna krakowska/, małą galman /okolice Olkusza/. Cynk występujący w górach Świętokrzyskich i koło Truskawca nie posiada znaczenia praktycznego.

Przygotowanie rudy polega na sortowaniu, wzbogaceniu

/p. str.154, flotacja/ i prażeniu.

Blendę praży się w piecach do blendy /p.str.167/. Jeśli chcemy elektrolizować cynk, to temperatura prażenia musi być niska, by nie tworzył się związek:  $ZnO \cdot Fe_2O_3$  nierozpuszczalny w rożc.  $H_2SO_4$  /piec Balza/, przy hutniczym otrzymywaniu szkodzi zawartość  $ZnSO_4$ , więc trzeba ogrzać wyżej, aby  $ZnSO_4$  się rozłożył. I tutaj związek:  $ZnO \cdot Fe_2O_3$  jest szkodliwy, bo się nie redukuje na cynk.

Galman praży się w piecach szybowych o przekroju półkolistym, zmieszany z koksem /Rys.276/. Gdy jest drobny, to praży się go w piecu płomiennym piętrowym. Temperatura powinna być nie za wysoka /600°/, by  $ZnO$  się nie redukował.

Redukcja  $ZnO$  w muflach

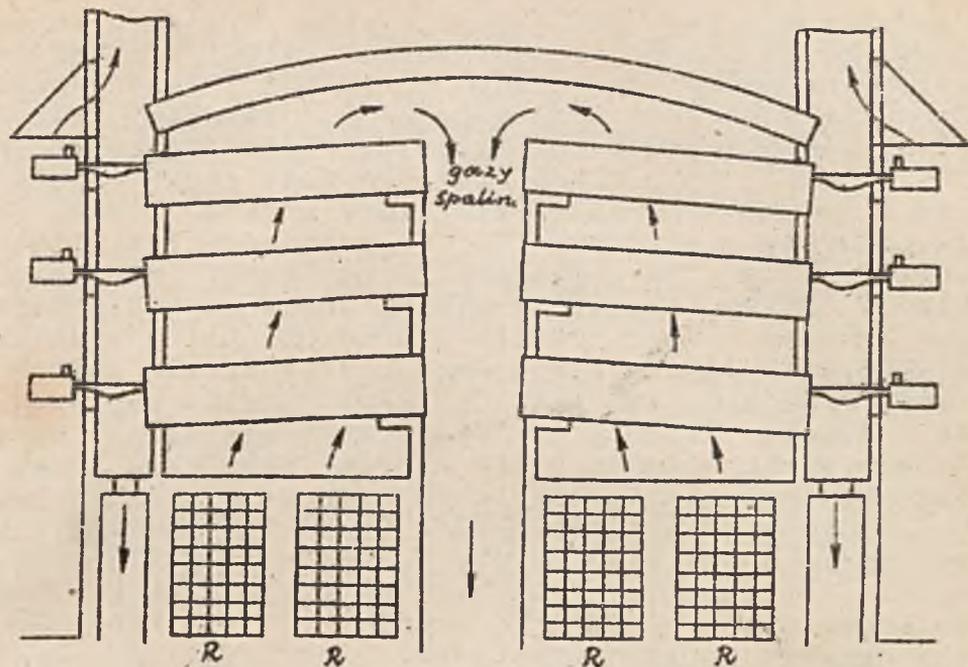
/Rys.277/.

Piec ogrzewany jest gazem generatorowym, posiada u do-

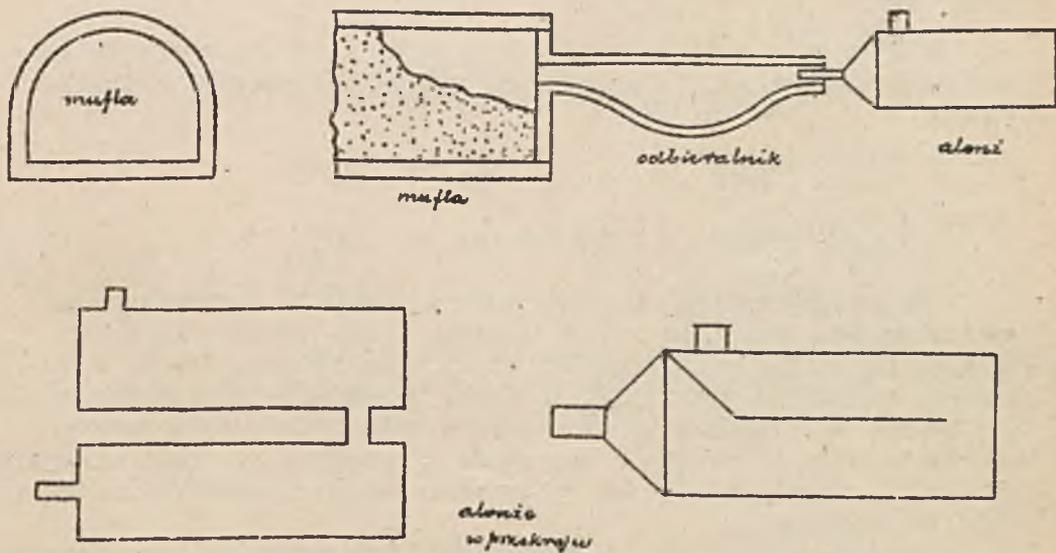


Przekroje pieców do galmanu.

Rys. 276.



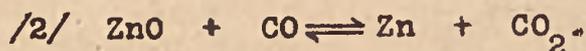
Rys. 277.



Rys. 278.

ku regenerację lub rekuperację ciepła /R/, gdyż temperatura redukcji ZnO jest wysoka /ok. 1100°/. Podgrzewa się albo powietrze samo, albo powietrze i gaz. W piecu leżą mufle szamotowe trzema rzędami, rzadziej jednym rzędem, zaopatrzone w odbieralniki szamotowe nakładane na wylot mufli /Rys.278/. Ponieważ dużo cynku wsiąka w nie i są one nietrwałe, więc, aby uniknąć strat, formuje się nowe z okruszków starych zmieszanych z gliną świeżą i węglem. Na odbieralnik nasadzony jest dymnik z blachy /gilza, alonż/, w którym kondensuje się para cynku i kadmu na pył. Palący się CO uchodzi z dymnika pod okap do wyciągu i do komory, gdzie osiada ZnO. Rysunki przedstawiają piec, przekrój mufli, odbieralnika i alonżu. Jeden piec mieści kilkaset mufli. Są tutaj duże straty w cynku, który uchodzi jako para przez nieszczelności mufli, przy czym utlenia się ZnO i tworzy glinian z materiałem mufli. Część ZnO zostaje niezredukowana w popiele, straty dochodzą do 20% Zn. Proces ten jest najmniej doskonały ze wszystkich procesów metalurgicznych. Wyzyskanie ciepła też jest niedoskonałe, ogrzewanie jest przeponowe i periodyczne; część cynku spala się przy otwieraniu mufli. Nie można ogrzewać bezprzeponowo, bowiem cynk utlenia się od CO<sub>2</sub> i wody na ZnO.

**P r z e b i e g r e d u k c j i:** 2 reakcje zachodzą w temperaturze wyższej od temperatury wrzenia cynku:



Ta druga reakcja jest odwracalna i sprawia, że zawsze wobec CO<sub>2</sub> musi być obecny ZnO. Ponieważ przy ładowaniu mufli wchodzi do niej powietrze, więc z początku redukcji mamy CO<sub>2</sub> i ZnO. Powstaje pył cynkowy, tj. metal z tlenkiem, subtelnie rozdrobiony, który nie daje się przetopić na cynk i trzeba go zawracać do redukcji. Osadza się on w alonżu wraz z kadmem lotniejszym od cynku.

Temperatura retort musi być tak wysoka, by równowaga reakcji:  $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{CO}$  była całkowicie przesunięta na prawo /wyżej 1100°/.

Temperatura odbieralników nie może być niższa od temperatury topnienia cynku  $7419^{\circ}$ , bo metal skondensuje się nie na ciecz, a na proszek. Również wielka ilość gazu rozcieńczającego może spowodować to samo. Dlatego temperatura odbieralników musi wynosić ok.  $500^{\circ}$ ; wyższa powoduje straty przez lotność metalu.

Odpadki: pył cynkowy z alonżu zawierający Cd i Pb wraca do retort, resztki w retortach nie dają się zredukować na metal i stanowią straty.

P r z y k ł a d. Obliczenie ilości cynku powstającego w postaci skroplonej /w odbieralniku / i w postaci pyłu / w alonżu/:

Ciśnienie pary cynku w odbieralniku wynosi  $0,1$  atm.; stosunek  $P_{CO} : P_{Zn}$  w retorcie wynosi  $6:4$ . Zakładamy, że  $ZnO$  nie tworzy się. Obliczyć, ile %  $Zn$  kondensuje się jako ciecz, ile jako pył.

Ciśnienia w retorcie:  $P = P_{CO} + P_{Zn} = 1$  atm.

$$P_{CO} = 0,6 \text{ atm.}$$

$$P_{Zn} = 0,4 \text{ atm.}$$

Ciśnienia w odbieralniku:  $P = P_{CO} + P_{Zn} = 1$  atm.

$$P_{CO} = 0,9 \text{ atm.}$$

$$P_{Zn} = 0,1 \text{ atm.}$$

Ciśnienia w alonżu:  $P = P_{CO} = 1$  atm;  $P_{Zn} \approx 0$ .

Niech  $1$  mol gazów uchroni z retorty, zawiera on  $0,6$  mola  $CO$  i  $0,4$  mola  $Zn$ . Po przejściu do odbieralnika pozostaje  $0,6$  mola  $CO$  i część  $Zn$  skrapla się:

Skład gazu:

$$\left\{ \begin{array}{l} CO \quad 0,6 \text{ mola, ciśnienie } CO: \quad 0,9 \text{ atm.} \\ Zn \quad x \text{ moli,} \quad \quad \quad \quad \quad Zn: \quad 0,1 \text{ atm.} \end{array} \right\} \text{razem } 1 \text{ atm.}$$

$$0,6 : x = 0,9 : 0,1; \quad x = 0,067 \text{ mola}$$

Ta ilość nieskroplonego cynku osadza się w alonżu jako pył.

Zn skroplony:  $0,4 - 0,067 = 0,333$  mola, albo 83,2%

" zestalony na pył:  $0,067$  mola, albo 16,8%.

Rafinacja cynku. Cynk surowy zawiera ołów i żelazo, nie-

co kadmu i innych metali oraz ZnO, który czyni go kru-  
chym. Przetapia się go w piecu płomiennym w atmosferze  
redukującej. Tworzą się 3 warstwy: 1/ Cynk bogaty w Pb  
/dolna/, 2/ cynk bogaty w Fe /cynk twardy, zawiera  
 $\text{FeZn}_{10}$  i Pb/, 3/ Cynk rafinowany z ok. 1% Pb. W tempe-  
raturze nieco wyższej od temperatury topnienia cynku  
/450°/ miesza się on z ołowiem w stosunku 1:1, a  
nie miesza się z  $\text{FeZn}_{10}$ , dlatego tworzą się 3 warstwy.  
Cynk rafinowany zawiera 98 - 99% Zn. Cynk 99,8 - 99,9%  
otrzymuje się przez frakcjonowaną destylację, lub elek-  
trolitycznie.

Elektrolityczne otrzymywanie cynku. Istnieją dwie gru-

py metod otrzymywania cynku elektrolitycznego.

1°. Metody pracujące rozcieńczonym kwasem siarkowym  
/100 gr/litr/ i przy nieznacznej gęstości prądu ca  
 $0,035 \text{ A/cm}^2$ .

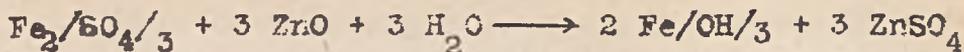
2°. Metody pracujące z dużym stężeniem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  /300gr/litr/  
i gęstości prądu ca  $0,1 - 0,11 \text{ A/cm}^2$ .

Prażenie rudy. Unikamy powstawania  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$  i strat

siarki. Staramy się, żeby siarka przeszła raczej w siar-  
czan /piec Baltza/.

Ługowanie odbywa się systemem ciągłym kwasem z kąpieli

zaw. 20-50 gr Zn/litr i 40-150 gr  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /litr. Ługowanie  
rudy jest przeciwprądowe: prawie zobojętniony kwas łu-  
guje świeżą rudę, kwas z elektrolizerów, rudę prawie  
wyczerpaną. Celem usunięcia zanieczyszczeń Fe, Cu, As,  
Sb, Cd- ług obojętny utleniaamy  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ , strąca się  
ZnO, lub rudę prażoną w myśl równania:



Często dodaje się wodorotlenku żelaza celem usunięcia przez absorpcję As i Sb. Do strącenia Cu, Cd, Co, Pb służy pył cynkowy. Roztwory zawierające powyżej 70 mg Cl<sub>2</sub>/litr atakują przy elektrolizie elektrody. Ługowanie i strącanie odbywa się w tych samych mieszalnikach. Potem filtrujemy. Szlam zawierający Pb, Cu, Cd może być wykorzystany. Powodzenie elektrolizy roztw. zaw. 70-150 gr Zn/litr jest uzależnione od czystości roztworu ZnSO<sub>4</sub>. Roztwór siarczanu przepływa przez kaskadowo ustawione elektrolizery, ubożąc stopniowo w Zn, a wzbogacając się w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Cynk z katod jest usuwany periodycznie. Nadnapięcie dla cynku pozwala go wydzielić przed wodorem. Wydajność prądu obniża się z obniż. stęż. roztworu, z obniż. temperatury. Na elektrolizerze napięcie 3,4-3,8 v.

Wydajność w systemie amer. Anaconda 94%. Zużycie całk. energii ca 4,8 kWh/kg Zn. Wanny drewniane, wyłożone ołowiem. Katody są z cynku lub blachy aluminiowej. Anody z najczystszego ołowiu lub MnO<sub>2</sub>.

W metodzie drugiej /Taintona/prężenie i strącanie przeprowadza się podobnie. Ługowanie jest periodyczne. Elektrolizę prowadzi się przy stężeniu 230 gr Zn/litr. Elektrolit krąży między wannami, zbiornikiem głównym i łaźnią, służącą jako chłodnik.

Kwas zaw. 280 - 300 gr H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/litr i 30 gr Zn odciąga się raz na dzień i zostaje zastąpiony nową porcją elektrolitu. Katody z blachy Al, anody z blachy dziurkowanej ze stopu Pb - Ag.

Gęst. prądu 0,1 - 0,11 A/cm<sup>2</sup>, napięcie 3,2-3,5 V, zużycie energii 3,1-3,2 kWh/kg Zn.

Zastosowanie cynku: do wyrobu blachy, krycia dachów,

do wyrobu wiader, drutu, cynkowania żelaza w celu zabezpieczenia od rdzy, na odlewy, do stopów /mosiądz, bronz, metal łożyskowy/, ogniów elektrycznych, wyrobu bieli cynkowej etc.

Biel cynkowa: ZnO wytwarza się przez spalanie pary cyn-

ku w strumieniu powietrza; służy jako farba. O litoponie i ZnSO<sub>4</sub> p. str. 252.

Kadm. Otrzymuje się z pyłu bogatego w Cd przez destylację z węglem. Wszystkie rudy cynkowe zawierają kadm, niektóre do 5%. Polska wytwarza znaczną część produkcji światowej. Kadm używa się do wyrobu stopów łatwo topliwych, np. metalu Wood'a i do wyrobu żółtej farby: CdS.

### METALURGIA OŁOWIU.

Literatura: Ost-Rassow: Lehrbuch der Chemischen Technologie, 1932, 833.

Fr. Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, 1930, Blei: 2, 398.

#### Źródła ołowiu w przyrodzie:

Galena: PbS, zawiera 86,6% Pb i ok. 1% Ag.

Ceruzyt:  $PbCO_3$ .

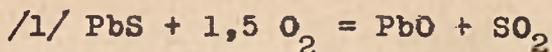
Anglezyt:  $PbSO_4$ .

Największe znaczenie ma galena. Źródłami innymi są: glejta, kamień ołowiany i piana cynkowa /produkty hutnicze uboczne/. W Polsce występuje galena na Śląsku, koło Wielunia, w Krakowskim i na wyżynie kielecko-sandomierskiej. W Tatrach i zagłębiu naftowym występowanie nie ma znaczenia praktycznego.

Metody otrzymywania ołowiu. Ołów otrzymuje się na drodze suchej wedle jednej z kilku metod:

1/ M e t o d a p r a ż e n i a polega na reak-

cjach:

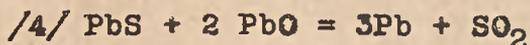
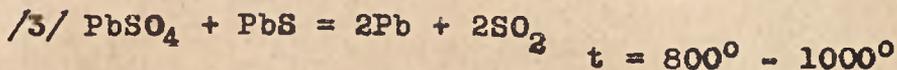


jednocześnie zaś przebiega reakcja:



Podczas prażenia galeny w powietrzu tworzy się więc mieszanina  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbSO}_4$  i wydziela się  $\text{SO}_2$ .

$\text{PbSO}_4$  trudniej się rozkłada niż  $\text{ZnSO}_4$  i to jest zasadniczą różnicą między prażeniem  $\text{ZnS}$  i  $\text{PbS}$ . Dalej idą reakcje:



Przez dalsze prażenie  $\text{PbS}$  otrzymuje się więc ołów. Dawniej wytapiano go w ten sposób w piecach płomiennych, co dawało duże straty metalu. Niewyżyskane resztki rudy poddawano redukcji węglem.  $\text{PbSO}_4$  nie daje się zredukować węglem.

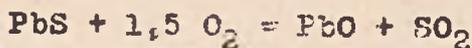
2/ Metoda strącania polega na reakcji:



ta metoda wygląda bardzo prosto, ale w praktyce jest niedogodna, bo daje straty przez tworzenie się kamienia ołowianego / roztwór  $\text{FeS}$  w  $\text{PbS}$ / i ułatnianie się ołowiu, daje też dużo pyłu. Trzeba stosować komory pyłowe lub odpylacze Cottrell'a. Redukuje się  $\text{PbS}$  wraz z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , lub kamieniem ołowianym, przez węgiel, wdmuchując powietrze. Reakcja nie przebiega do końca.

3/ Metoda prażenia i redukcji powszechnie stosowana, polega na rozkładzie  $\text{PbSO}_4$  przy pomocy  $\text{SiO}_2$ , gdyż sam  $\text{PbSO}_4$  nie rozkłada się nawet w  $1000^\circ$ . Powstały zasadowy krzemian ołowiu o wzorze:  $\text{Pb}_2\text{SiO}_4$  / =  $\text{PbO} \cdot \text{PbSiO}_3$  / redukuje się w piecu szybowym węglem, ułatwia to dodatek  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Żelazo wypiera ołów z krzemianu. Reakcje przebiegają mniej więcej w następujący sposób:

Faza I:



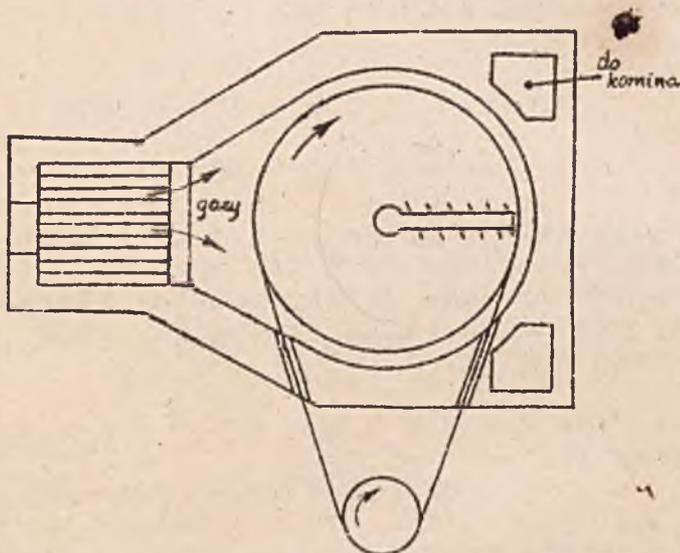
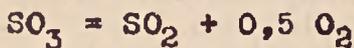
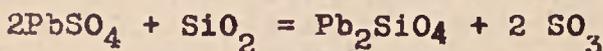
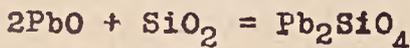
Powstaje mieszanina PbS, PbO i PbSO<sub>4</sub>.

Proces prowadzi się w piecu z obracającym się poziomym rusztem w postaci tarczy /Rys.279/, nieruchomy zgarniacz

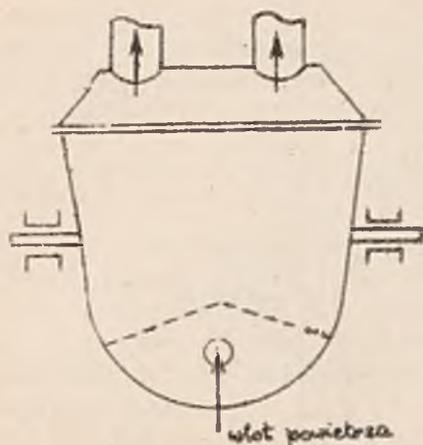
odnawia powierzchnię. Pewna część siarki uchodzi jako SO<sub>2</sub>, reszta zostaje w postaci PbS i PbSO<sub>4</sub>.

Faza II: Mieszanie miesza się z SiO<sub>2</sub> i wapnem, po czym praży się w strumieniu powietrza. W starym systemie powietrze przetłacza się przez mieszankę w konwertorze Huntington a-Heberlein a

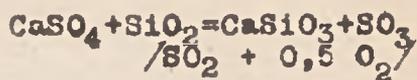
/Rys.280/, obecnie stosuje się prażenie z zasysaniem, na aparatach Dwight Lloyd a - Schlippenbach a, Rysunki aparatów znajdują się przy opisie przerobu siarczków na SO<sub>2</sub> /p. str. 174/. Przebiegają reakcje:



Rys. 279.



Rys. 280.



Ostatecznie cała siarka zostaje wypędzona jako  $\text{SO}_2$ , ołów przechodzi w krzemian zasadowy. Ilość  $\text{SiO}_2$  musi być mała, by nie powstał krzemian bardziej kwaśny, nie dający się zredukować w piecu. Wapno rozpuszcza masę, ułatwia przepływ powietrza i wiąże  $\text{SO}_2$ , właściwie  $\text{SO}_2 + 0,5 \text{O}_2$  / z powodu wysokiej temperatury /.

$\text{SO}_2$  użytkowuje się do

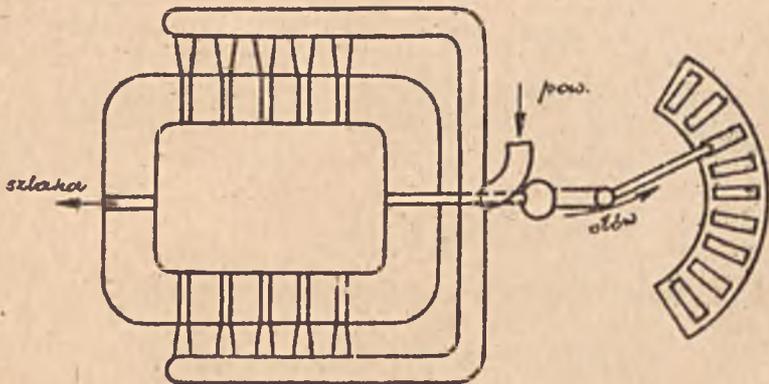
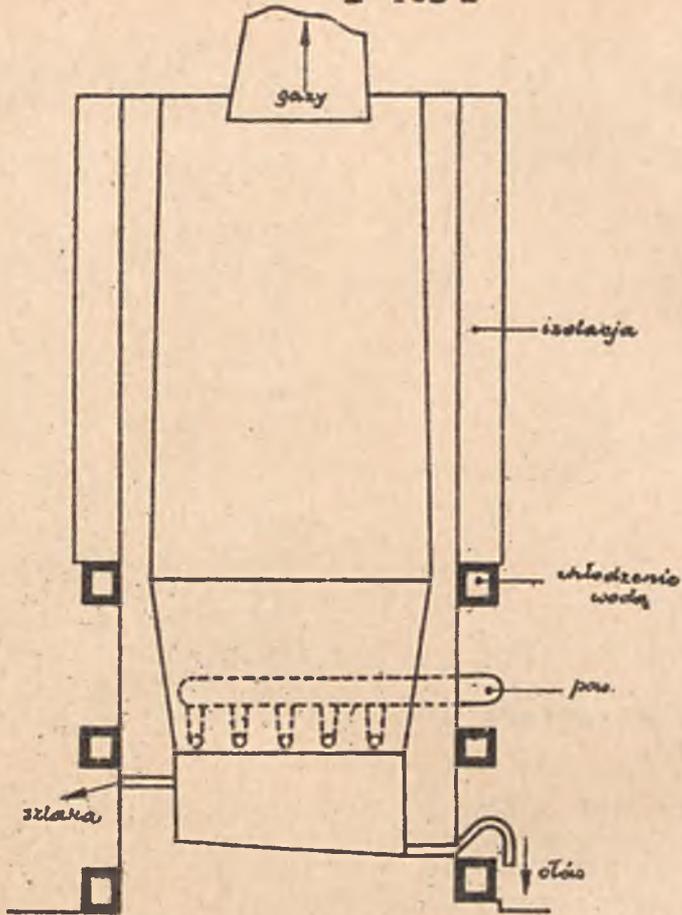
wyrobu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Mieszanka powstaje w stanie spieczenia /półstopienia/.

Faza III: Mieszankę redukuje się węglem wobec  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w piecu szybowym, zwanym "piecem wielkim do ołowiu" /Rys. 281/. Dodaje się wypazków pirytowych i koksu, u dołu przez dysze wdmuchuje się zimne powietrze. Piec jest niższy od pieca do żelaza i ma przekrój prostokątny, nie okrągły. Przebiegają reakcje:



Częściowo zawarty w prążonce  $\text{PbS}$  reaguje z wydzielonym  $\text{Fe}$ :





Rys. 281.

Powstaje t.zw. kamień ołowiany, to jest mieszanina eutektyczna  $\text{FeS} + \text{PbS}$ , oraz żużel składający się głównie z krzemianów  $\text{Fe}$  i  $\text{Ca}$ . Wytopiony ołów odlewa się w formy przed piecem, gdzie krzepnie.

Rafinacja ołowiu. Ołów surowy zawiera  $\text{Cu}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Fe}$ ,

$\text{Zn}$ ,  $\text{Ag}$ , etc. Rafinuje się go przez stopienie w atmosferze utleniającej /wtłaczanie powietrza lub pary wodnej nad metal/. Domieszki utleniają się i wraz z  $\text{PbO}$  wypływają na wierzch. Z tej warstwy przez redukcję otrzymuje się ołów twardy /z antymonem/. Srebro nie daje się usunąć w ten sposób.

O d d z i e l a n i e s r e b r a. Dawny sposób "pattinsonowania" polegał na wolnym studzeniu stopionego ołowiu. Wydzielał się czysty ołów /jak z roztworu  $\text{NaCl}$  lód/ i stop wzbogacał się w srebro. Oddzielanie można było prowadzić tylko do składu eutektycznego, dalej wydzielało się z ołowiem także i srebro /2,5%  $\text{Ag}$ /. Postępowanie to zużywało dużo paliwa i było niekompletne, dalsze oddzielenie srebra wymagało utlenienia 97,5%  $\text{Pb}$  na  $\text{PbO}$ , albo wyklócenia z cynkiem, który o wiele lepiej rozpuszcza srebro, niż ołów. Obecnie pattinsonowanie zarzucono i stosuje się wprost odsrebrzanie cynkiem tj. "parkesowanie". Cynk w temperaturze  $350^\circ$  nie miesza się z ołowiem we wszystkich stosunkach, roztwór nasycony zawiera 0,6%  $\text{Zn}$ . Do ołowiu dodaje się ok. 0,5%  $\text{Zn}$  i miesza; cynk rozpuszcza srebro i wypływa na wierzch jako piana / $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ag}$ /. Po zebraniu jej znów dodaje się cynku i powtarza to kilka razy /analogia do wyklócania z eterem w preparatyce/. Pianę destyluje się w retortach glinianych: cynk uchodzi, srebro i ołów zostają. Przez topienie w atmosferze utleniającej /"kupelowanie"/ ołów przechodzi w  $\text{PbO}$ , zostaje srebro. Można je rafinować przez stapianie ze środkami utleniającymi np. z saletrą.

Ołów odsrebrzony uwalnia się od rozpuszczonego cynku przez wdmuchiwanie powietrza lub pary wodnej. Jest to ołów rafinowany o t.t.  $327^\circ$ , zawiera tylko minimalne ilości srebra /do 0,001%/.  

---

Zastosowania ołowiu. Ołów czysty /"miękki"/ stosuje się

na rury, blachę, do budowy aparatów chemicznych /komo-  
ry, wieże do  $H_2SO_4$ /, osłon kabli, płyt akumulatorów.  
Stopy łatwo topliwe: Ołów twardy /z 10% Sb/, metal  
czołonkowy /zawiera: Sb, Sn/, lut /Pb, Sn/, metal na  
śrut /Pb, As/ etc.

Związki ołowiu. Z ważniejszych związków ołowiu nale-  
ży wymienić glejta, minię i biel ołowianą.

**G l e j t a**,  $PbO$ , powstaje przy utlenianiu ołowiu  
np. w procesie odsrebrzania, w fazie środkowej. Glejta  
z pierwszej fazy odsrebrzania zawiera inne tlenki /Cu,  
Sb/, glejta z fazy końcowej jest zanieczyszczona sre-  
brem. Poza tym powstaje także przy redukcji  $NaNO_3$  oło-  
wem, w celu otrzymania azotynu. Głównym zastosowaniem  
glejty jest przerób jej na pomarańczową farbę mineral-  
ną, minię.

**M i n i a**,  $Pb_3O_4$ , silnie kryjąca farba, używana  
do malowania żelaza, które zabezpiecza od rdzewienia,  
wytwarza się z glejty lub bieli ołowianej przez ogrze-  
wanie w powietrzu do temperatury około  $300^\circ$ .

**B i e l o ł o w i a n a**, zasadowy węglan ołowiu  
o składzie bliskim do składu odpowiadającego wzorowi:  
 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$  jest bardzo cenną, silnie kryjącą białą  
farbą, używaną z olejem. Wadą bieli ołowianej jest cieni-  
nienie od śladów  $H_2S$  zawartego w powietrzu, oraz włas-  
ności trujące. Otrzymuje się z czystego, miękkiego oło-  
wiu na mokro lub na sucho, sposób pierwszy daje farbę  
kryjącą silniej i polega na działaniu pary kwasu octo-  
wego i  $CO_2$  na cienkie blachy ołowiane, co trwa kilka  
tygodni. Sposób "mokry" polega na działaniu  $CO_2$  na roz-  
twór glejty w kwasie octowym i odsączeniu osadów. Pod-  
czas fabrykacji należy unikać wdychania rozpylonego  
produktu, który jest trujący i po dłuższym czasie ruj-  
nuje zdrowie pracowników.

## CERAMIKA .

Literatura: F.Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie; Farben, Keramische: 4,815; Mörtel: 3,51; 7,676; Glas: 5,738; Tonwaren: 10,48;

Ost-Rassow: Lehrbuch der Chemischen Technologie, 1932; 352;

H. le Chatelier: La silice et les silicates, 1914.

Uwagi ogólne: Pod nazwą procesów ceramicznych rozumie

się obecnie wszelkie procesy ogniowe, produktami których są tlenki lub trwałe związki tlenków, jak np. krzemiany, gliniany i t.p.

Dzielimy ten dział technologii na 3 części:

- 1/ Technologia zapraw,
- 2/ Technologia szkła,
- 3/ Technologia wyrobów z gliny.

Dawniej tylko dział trzeci zaliczano do ceramiki.

### A. ZAPRAWY .

Zaprawami nazywamy substancje, które po zarobieniu z wodą dają breję twardniejącą z czasem na kamień. Twardnienie to pochodzi z wiązania wody lub  $\text{CO}_2$  z powietrza,

przy czym zachodzą zmiany w strukturze i składzie zaprawy.

**P o d z i a ł z a p r a w.** Zależnie od tego, czy zaprawa twardnieje na powietrzu, czy pod wodą, odróżniamy zaprawy powietrzne i hydrauliczne. Do pierwszych należą wapno, do drugich cement i gips.

**Z m i a n a o b j ę t o ś c i p r z y t w a r d n i e n i u.** Wiele zapraw z wyjątkiem gipsu, twardniejąc kurczy się; aby nie pękały, muszą być zmieszane ze środkami "schudzającymi", np. z piaskiem, żwirem, etc.

**Z a s t o s o w a n i e z a p r a w.** Zaprawy służą przeważnie do wiązania kamieni, składających się na mur w jedną masę, rzadziej do samodzielnej budowy murów z dodatkiem kamieni /beton/ lub kamieni i prętów żelaznych /żelazobeton/, oraz do zewnętrznego okładania murów /wapno, gips etc./.

Wapno. Rozróżniamy:

1/ wapno niepalone: wapieniak, marmur, szpat wapienny, kredę, margiel /z gliną/ etc. Jest to  $\text{CaCO}_3$  z domieszkami  $\text{MgCO}_3$ , gliny,  $\text{Fe/OH}/_3$  i tp.

2/ Wapno palone: tj.  $\text{CaO}$  z podobnymi domieszkami.

3/ Wapno gaszone tj.  $\text{Ca/OH}/_2$ . Wapno palone otrzymuje się z wapienia przez ogrzanie do temperatury ok.  $900^\circ$ , gaszone przez zadanie wapna palonego wodą.

Wypalanie wapna polega na reakcji:



Jest ona silnie endotermiczna, więc równowaga przesuwana się na prawo w wyższych temperaturach. Układ jest jednozmienny: każdej temperaturze odpowiada określona prężność  $\text{CO}_2$ . Gdy prężność ta jest większa od 1 atm., wapno całkowicie traci  $\text{CO}_2$ . Następuje to w temperaturze  $898^\circ$ . Jeśli jednocześnie przepuszczają nad wapnem powietrze, to rozkład może nastąpić przy temperaturze niższej,

bo  $\text{CO}_2$  jest rozcieńczony i jego ciśnienie cząstkowe odpowiada prężności rozkładowej  $\text{CO}_2$  nad  $\text{CaCO}_3$  w temperaturze niższej.

Rozkład następuje zawsze wtedy, gdy prężność rozkładowa przewyższy ciśnienie cząstkowe gazu. Prowadzimy jednak tę reakcję w temperaturze wysokiej, by szybkość jej zwiększyć. Nie można temperatury podnieść za wysoko, bo wobec domieszek może nastąpić stopienie wapna, w każdym razie temperaturę utrzymuje się ponad  $900^\circ$ .

Dostarczanie ciepła odbywa się przez spalanie węgla np. zmieszanego z wapieniem. Zużywa się zależnie od konstrukcji pieca od 0,16 kg/kg  $\text{CaO}$  /piec Hoffmann'a/ do 0,25 kg/kg  $\text{CaO}$  /piec szybowy, obrotowy/.

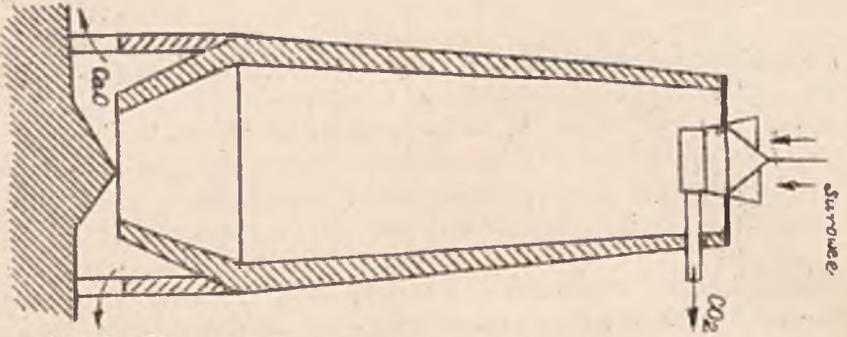
Strata na ciężarze i objętości jest dość znaczna /44% i do 15%/.

Gatunek produktu zależy od gatunku surowca. Czysty  $\text{CaCO}_3$  daje wapno "tłuste", gaszące się łatwo, domieszki  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  dają wapno chude, gaszące się trudno i nie całkowicie. Pozostają kawałki "martwe" niezgaszone. Domieszki organiczne nie szkodzą, bo się spalają podczas wypalania. Zabarwienie wapna jest wtedy niebieskie, lub ciemne.

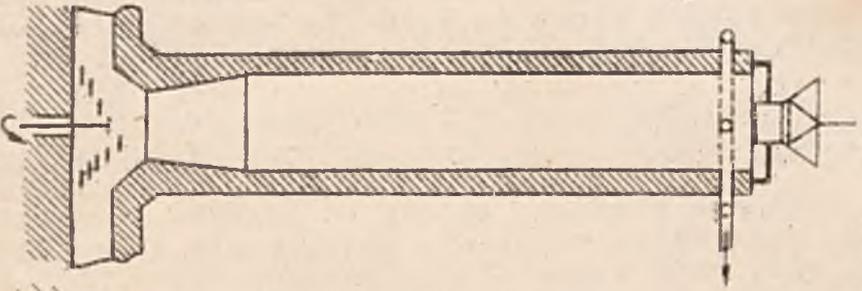
Wypalanie w mielerzach i kopcach jest bardzo prymitywne i niedoskonałe, zużywa dużo paliwa. Stosuje się w okolicach mało kulturalnych.

Wypalanie w piecach szybowych. Zależnie od tego czy wapień jest zmieszany z paliwem i spalanie zachodzi w samym szybie, czy też do szybu wprowadza się tylko gazy spalinowe z węgla długopłomiennych, odróżniamy:

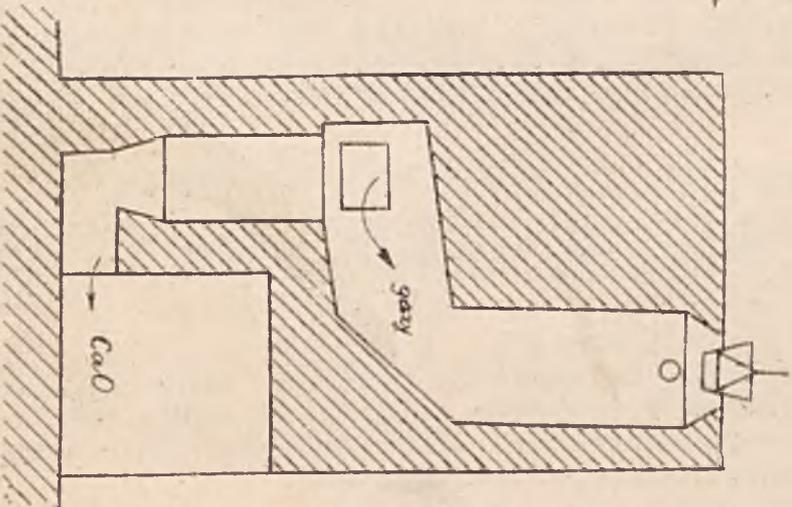
Piece o płomieniu krótkim. Rysunek 282 przedstawia piec okrowniczy z odprowadzaniem  $\text{CO}_2$ . Istnieją też piece z otwartym wylotem i  $\text{CO}_2$  wypuszcza się do atmosfery.  $\text{CaO}$  wygarnia się u dołu,  $\text{CaCO}_3$  i koks wprowadza u góry; ruch jest ciągły. Paliwo musi być czyste, bo popiół zostaje w wapieniu. Rysunek 283 przedstawia bardzo duży wapiennik w fabryce Solvay'a, z wyładowaniem mechanicznym.



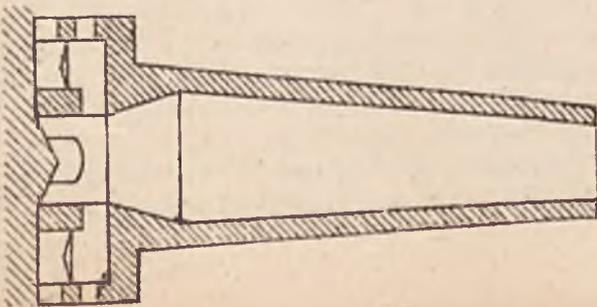
Rys. 282.



Rys. 283.



Rys. 284.



Rys. 285.

Posiada on ruszt obrotowy ekscentryczny, jak generator Kerpaly'ego.

Piece o płomieniu długim. Rysunek 284 przedstawia piec Dietsch'a o łamanym szybie; zapobiega to sklejeniu się brył  $\text{CaO}$  w pasie żaru pod ciśnieniem ładunku. Piec może tu być bardzo wysoki. Rysunek 285 przedstawia zwykły piec szybowy z paleniskami zewnętrznymi. Paliwo może tu być gorsze. Kształt pieca związany jest z rozszerzalnością  $\text{CaCO}_3$  i zmniejszaniem się objętości przy wypalaniu /jak w wielkim piecu/. Gazy wchodzą u dołu, dzięki ciągowi naturalnemu, u góry nagrzewają wapno, a same stygną. Jest to rodzaj regeneracji ciepła. Stężenie  $\text{CO}_2$  zależy od regulacji ciągu, dochodzi do 40%  $\text{CO}_2$ .

P i e c e p i e r ś c i e n i o w e H o f f m a n n a /Rys.286, 287/. Mało są używane do wypalania wapna, więcej do cegieł i cementu, posiadają obieg cykliczny. Wlot powietrza i wylot gazów posuwają się co pewien czas o 1 komorę w kierunku zgodnym z kierunkiem ruchu gazów. Piec jest rozdzielony przeponą papierową na dwie części. Z jednej strony przepony następuje ładowanie surowca i wlot powietrza, z drugiej strony suszenie i podgrzewanie materiału oraz wylot gazów. Mamy tu regenerację ciepła daleko posuniętą. Paliwo zarzuca się przez otwory z góry na surowiec. Otwory zasłonięte są dzwonami z żelaza. Wadą tego pieca jest potrzeba dużej obsługi: ciągle trzeba zamuroвывать i odmurowywać otwory, zakładać przepony, zmieniać kierunek gazów, za to uzyskanie ciepła jest lepsze niż w piecu szybowym, bo gazy zimne dłużej stykają się z gorącym materiałem, a gorące z zimnym.

P i e c e o b r o t o w e bardzo rzadko stosują się do wypalania wapna. Opisane będą przy wypalaniu klinkru cementowego. Zużywają dużo paliwa, z powodu bardzo słabej regeneracji ciepła.

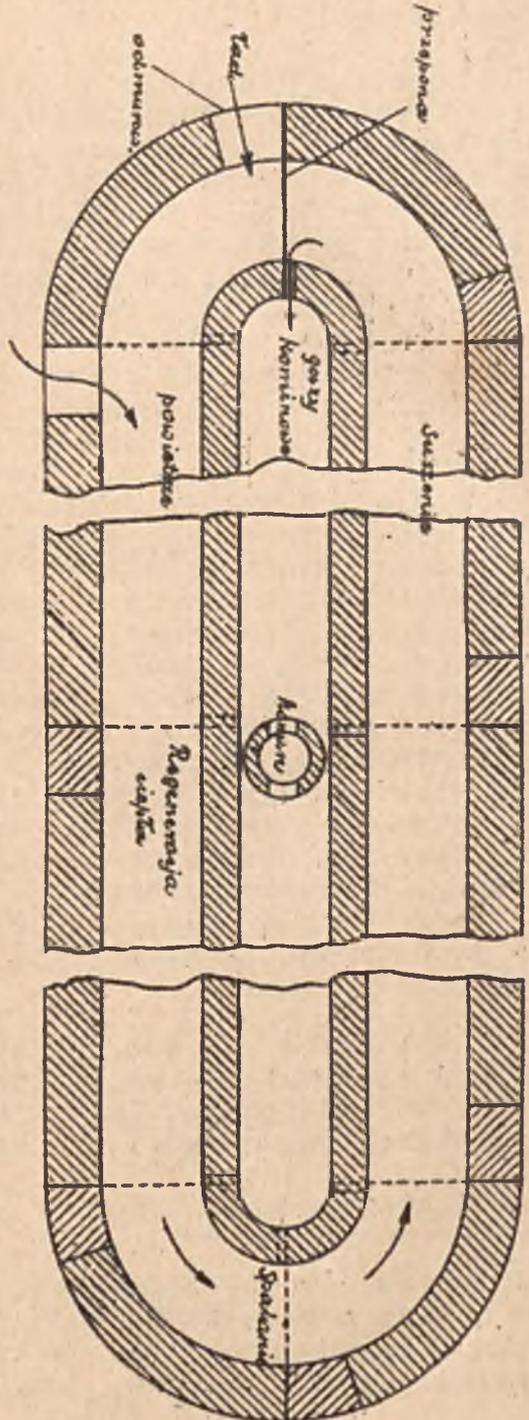
Zastosowanie wapna. / $\text{CaO}$ /.

$\text{CaO}$  używa się do celów chemicznych jako najtańsza zasada np. do wyrobu  $\text{NaOH}$ , wody amoniakalnej, do defekacji soku w cukrowniach, strącania kwasów organicznych, do wyrobu wapna bielącego, oraz do zapraw.

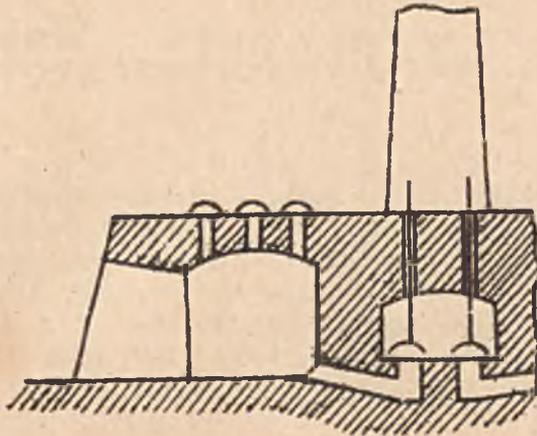
# Zaprawa wapienne:

Gaszenie wapna:  $\text{CaO}$  należy zamienić na  $\text{Ca(OH)}_2$ . Gaszenie nie jest łatwe, choć  $\text{CaO}$  chciwie łączy się z wodą. Woda nie powinna znajdować się w nadmiarze, lepiej gasi woda gorąca niż zimna, para źle gasi. /Dodatek  $\text{CaCl}_2$  ułatwia gaszenie/. Wapno zgaszone rozpada się na proszek  $\text{Ca(OH)}_2$ , z większą ilością wody daje ciasto, z jeszcze większą mleko wapienne. Objętość wapna przy gaszeniu wzrasta blisko trzykrotnie. Ciasto wapienne przechowuje się w dołach, gdzie gaszenie dobiega do końca.  $\text{CO}_2$  prawie przez nich nie przenika do głębi.

Przygotowanie zaprawy. Aby zaprawa nie pękała przy wiązaniu  $\text{CO}_2$ , dodaje się piasku od 3 do 1 części na 1 część wapna, zależnie od "chudości". Najlepiej nadaje się piasek nie za drobny



Rys. 286.



Rys. 287.

i ostrokancianisty. Ta mieszanina służy do wiązania murów.

Twardnienie zaprawy odbywa się dzięki pobieraniu  $\text{CO}_2$ ; pod wodą wapno nie twardnieje, jest więc zaprawą powietrzną. Mury, do których powietrze nie ma dostępu /fundamenty głębokie etc./ należy wiązać nie wapnem, a cementem.

tem.

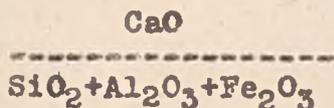
Twardnienie przebiega w 2 fazach: 1/ stężenie po kilku godzinach, 2/ twardnienie w ciągu bardzo wielu lat. Im starsza jest zaprawa, tym mocniejsza /np. mury rzymskie/. Nawet po 150 latach wewnątrz grubego muru znajduje się sporo wolnego  $\text{Ca}/\text{OH}/_2$  i zaprawa jest miękka. Twardnienie można przyspieszyć sztucznie, zwiększając stężenie  $\text{CO}_2$  przez spalanie koksu w piecykach, ale sposób ten znacznie zmniejsza wytrzymałość zaprawy. Wytrzymałość na ściskanie wynosi normalnie  $6 \text{ kg}/\text{cm}^2$ , na rozrywanie ok.  $2 \text{ kg}/\text{cm}^2$ .

Wapno hydrauliczne <sup>wapno hydrauliczne</sup> pochodzi z wypalenia wapieni iłowatych, produkt otrzymany gasi się z trudnością i to

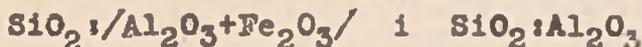
tym trudniej, im więcej zawiera  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Po wypaleniu gasi się je na suchy proszek, który posiada właściwości hydrauliczne, tj. twardnieje pod wodą, podobnie do cementu. Jeśli zawartość iłu przekracza 25%, to wapno takie nie gasi się w kawałkach i należy je przedtem zemiść. Nosi wtedy nazwę cementu romańskiego.

Cementy są to składniki zapraw hydraulicznych, składające się z wypalanej do spieczenia mieszaniny 1/wapna, 2/ krzemionki i 3/ glinki, zmielonej subtelnie po wypaleniu.

**S k ł a d c h e m i c z n y c e m e n t u .**  
Cement składa się głównie z  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zastępującego się z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . W małych ilościach występują też:  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  i t.p. Jest kwestią sporną, z jakich związków składa się cement i co jest przyczyną własności hydraulicznych. Stosunek składników nie jest dowolny, określają go normy. Ważny jest t.zw. współczynnik hydrauliczny tj. stosunek wagowy:



oraz stosunki:



**U k ł a d p o t r ó j n y**  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$  da się przedstawić przy pomocy trójkąta /Rys.288/ równobocznego. Korzystamy z twierdzenia, że suma odległości punktu od trzech boków trójkąta równobocznego jest stała i nie zależy od położenia tego punktu wewnątrz trójkąta. Sumę tę oznaczamy przez 100%, jest ona równa wysokości trójkąta. Jedno naroże trójkąta jest punktem odpowiadającym 100%  $\text{CaO}$ , drugie i trzecie odpowiednio: 100%  $\text{SiO}_2$  i 100%  $\text{R}_2\text{O}_3$ . Każdy punkt wewnątrz trójkąta odpowiada mieszaninie o ściśle określonym składzie, wyznaczonym przez 3 prostopadłe do boków. Są to współrzędne punktu. Boki trójkąta reprezentują układy dwuskładnikowe. Prowadząc np. prostą przez wierzchołek  $\text{SiO}_2$  i przez wybrany punkt a otrzymamy przecięcie się jej z prostą  $\text{CaO} - \text{R}_2\text{O}_3$  w punkcie b. Stosunek odcinków  $\text{CaO} - b$ ;  $b - \text{R}_2\text{O}_3$  równy jest stosunkowi  $\text{R}_2\text{O}_3 : \text{CaO}$  w mieszaninie o składzie wyrażonym przez punkt a.

**S k ł a d r ó ż n y c h g a t u n k ó w c e m e n t u** /Rys.289/. 1/ Cement portlandzki:

Współczynnik hydrauliczny:

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3} = \frac{2}{1} ;$$

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{2}{1} ; \quad \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{3}{1} ;$$

Z drugiej zależności wynika położenie punktu dla cementu portlandzkiego na prostej CaO - c. Widać z wykresu, że cement portlandzki jest ubogi w glinę a bogaty w CaO.

2/ Cement glinkowy /Rys.290/ zawiera dużo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /ok. 40%/, a mało CaO i  $\text{SiO}_2$ .

3/ Cement wielkopięcowy /Rys.291/ podobny jest do portlandzkiego, zawiera jednak mniej CaO w stosunku do  $\text{SiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3$ .

Związki występujące w cemen cie . Badania mikrokrytalograficzne i röntgenowskie wykazały szereg elementów strukturalnych, różniących się załamaniem światła, barwą, charakterem röntgenogramów etc. Nadano im nazwy: alit, belit, celit, felit etc. Zależnie od składu i warunków wypalania jedne z nich mają przewagę nad innymi. Sprawa składu tych związków była tematem wielu badań i obszernych dyskusyj, przy czym hipotezy stawiane przez różnych badaczy różniły się znacznie między sobą. Szczególnie dokładnie badany był skład alitu, który dominuje nad innymi składnikami cementu i jest głównym źródłem własności hydraulicznych. Bezpośrednie zbadanie alitu było przez długi czas niemożliwe do przeprowadzenia, gdyż nie umiano oddzielić go od innych składników, dlatego postępowano w sposób pośredni, obserwując mikroskopowo cechy optyczne kryształów i porównyując je z cechami optycznymi kryształów syntetycznych różnych związków CaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$ . Pewne wskazówki dawało również badanie układu trójskładnikowego: CaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , a w szczególności tego obszaru, który odpowiada stosunkowi składników w cemen cie. Mimo tych badań istniały wielkie różnice zdań co do składu alitu i innych związków wystę-



pujących w cemencie, które ustąpiły dopiero wtedy, gdy zastosowano do badania struktury promienie Röntgena, oraz gdy udało się wydzielić z cementu prawie czysty alit drogą centrifugowania zawieszin w specjalnie dobranych cieczach. Obecnie można twierdzić z dużą pewnością, że:

Alit	składa się z	$\frac{3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2}{2}$
Belit	" " "	odmiany $\beta$ $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$
Celit	" " "	$4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

Poza tym występują też:  $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , czasem  $2 \text{ CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  oraz zawsze niewielkie ilości magnezu, sodu i potasu. Wolne wapno /CaO/ nie występuje, o ile wypalenie było dostatecznie silne, a ilość  $\text{CaCO}_3$  użytego do fabrykacji nie za duża. Na obecność niezwiązanego wapna ma również wpływ redukująca atmosfera w piecu i niedostateczne zmielenie surowców. Zawartość wolnego wapna ponad 1% ma wpływ szkodliwy na własności cementu.

Teorie twardnienia cementu polegają na przyłączaniu wody połączonym z rozpadem i przemianą związków, np.:



produkt ma krystalizować i kryształy mają zazębiać się ze sobą. Na potwierdzenie tego mamy fakt, że cement zrobiony wodą twardnieje na powietrzu, pobierając  $\text{CO}_2$ . Poza tym istnieją tłumaczenia oparte na teorii powstawania żelów kitujących kryształki.

Normy dla cementu. Cement powinien posiadać określony skład /współczynnik hydrauliczny większy od 1,7, a mniejszy od 2,2; /maksymalne zawartości  $\text{MgO}$  i  $\text{SO}_3$  /3% i 2,5%/ , oraz określoną maksymalną stratę na wadze przy prażeniu /3%/ , określoną rozpuszczalność w  $\text{HCl}$  /1,5%/ , określoną grubość ziarn /2% pozostałości przy 900 otworach/  $\text{cm}^2$  i 20% przy 4900 otworach / $\text{cm}^2$ /. Wytrzymałości po 7 dniach na ściskanie wynosić mają:  $150 \text{ kg/cm}^2$ , po 28 dniach:  $250 \text{ kg/cm}^2$ , na rozciąganie odpowiednio 15 i  $30 \text{ kg/cm}^2$ . Stałość objętości i szybkość krzepnięcia też są określone. Wytrzyma-

małość na ciśnienie bada się przez zmieszanie z piaskiem i wodą, i przez ściskanie po stwardnieniu w odpowiednich warunkach w prasie hydraulicznej z manometrem rtęciowym. Na rozrywanie bada się placki w kształcie ósemki /Rys.292/ o określonym najmniejszym przekroju /5 cm<sup>2</sup> we środku/. Stałość objętości bada się, formując placki na szkło i zostawiając je do stwardnienia w odpowiednich warunkach, przy czym nie powinny tworzyć się rysy odśrodkowe. Dokładniejsza metoda polega na sformowaniu długich słupów z cementu zarobionego wodą, lub z betonu i na mierzeniu ich długości po pewnym czasie. Le Chatelier podał bardzo prosty sposób obserwacji: wypełnia się wewnątrz rozciętego pierścienia metalowego zaopatrzonego w dwie igły cementem i zostawia do skrzepnięcia w odpowiednich warunkach, np. pcd wodą /Rys.293/.

Jeśli objętość się zmieni, to odległość końców igieł /a/ również ulegnie zmianie. Szybkość twardnienia cementu bada się, naciskając co pewien czas powierzchnię papki normalną igłą Vicat'a o powierzchni przekroju 1 mm<sup>2</sup> i o ciężarze 300 gr. Cement uważa się za stwardniały, gdy igła przestaje przebijać powierzchnię ciasta. Sposoby badania cementu są znormalizowane P.K.N. - normy: B - 201, 202, 203, 204, 205.

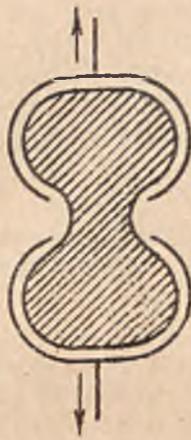


### Wyrób cementu portlandzkiego.

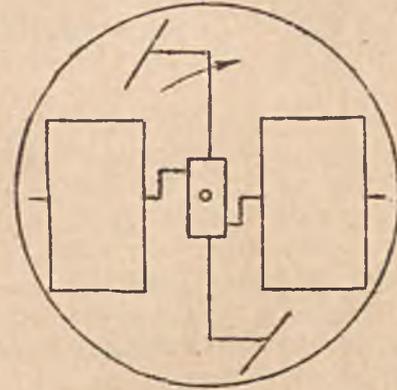
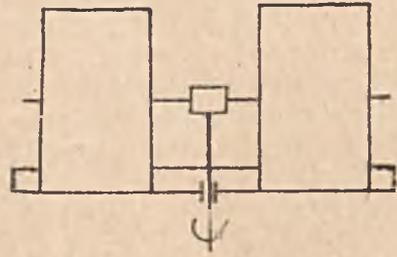
Rys. 293.

**S u r o w c e:** Wapień. kreda lub margiel, ił /kaolinit/.

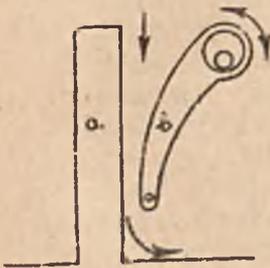
Mieszanie sporządza się wedle analizy i poddaje się rozdrabnianiu. Istnieją dwa sposoby mielenia i mieszania: na mokro i na sucho. Na mokro miesza się wtedy, gdy trzeba odplawić szlam od domieszek twardych np. pirytów. Surowiec musi tu być miękki /kreda, ił/. Na sucho miele się i miesza materiały twarde /wapień/. Wypala się je w piecach szybowych, lub pierścieniowych. Szlam mokry wypala się w piecach obrotowych, suchy za nadto rozpylał by się w tych warunkach.



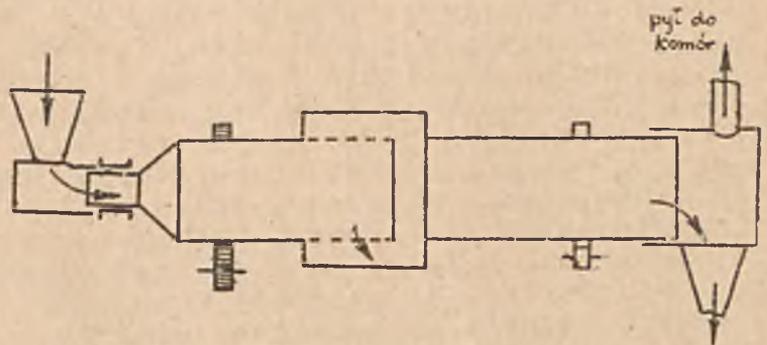
Rys. 292.



Rys. 295.



Rys. 294.

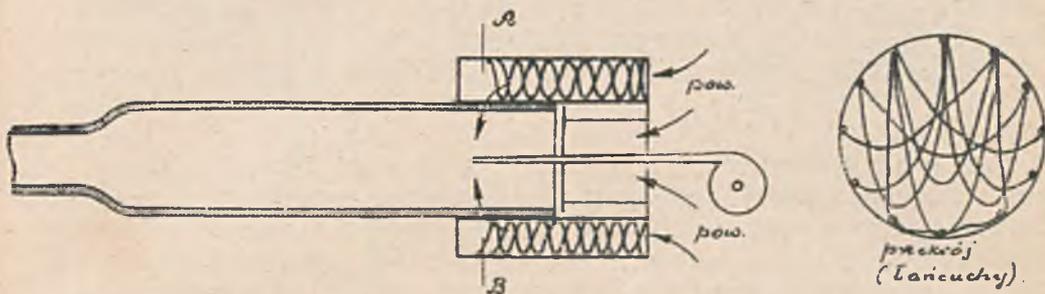


Rys. 296.

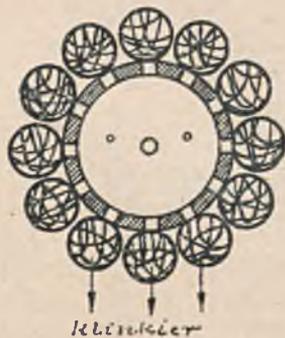
R o z d r a b n i a n i e. Surowiec rozdrabnia się w kilku fazach. Naprzód materiał dostaje się do łamaczy szczękowych /Rys.294/, gdzie rozdrabnia się na bryły wielkości pięści. Potem rozdrabnia się w gniotowniku obiegowym /Rys.295/ z ruchomymi kołami, lub ruchomą tacą na kaszę; wreszcie w młynie rurowym z kulami stalowymi lub krzemiennymi /Rys.296/ na mąkę. Żarna stosowane do tego celu zarzucone, bo kamienie szybko się niszczyły. W ostatniej fazie wytwarza się dużo pyłu, trzeba stosować wentylatory i komory pyłowe. Pył jest plagą cementowni. Stosuje się też młyny kulowe opisane przy przerobie fosforytów i młyny wahadłowe /p. str.381/.

P r z y g o t o w a n i e z m i e l o n e g o s u r o w c a . Surowce miesza się wedle analizy i albo przyrządza się szlam gęsty do wypalania w piecu obrotowym /ok. 30% wody/, albo prasuje na cegły do wypalania w piecach szybowych i pierścieniowych. Przyrządzając szlam, dbamy o małą zawartość wody, która wymaga zużycia paliwa do odparowania. Zawartość wody zmniejsza się, stosując sączenie szlamu na filtrach obrotowych.

P r z e b i e g w y p a l a n i a c e m e n t u . Zmieszane surowce dostają się do pieca i przede wszystkim ulegają osuszeniu pod wpływem wysokiej temperatury. Po przekroczeniu  $120^{\circ}$ - $130^{\circ}$  mieszanina jest już sucha; osuszanie postępuje szybciej, jeżeli materiał jest odpowiednio rozdrobniony, zwiększa się wtedy powierzchnia zetknięcia z gazami i uchodzenie wody może zachodzić łatwiej. Poza tym drobne bryłki ogrzewają się w ciągu krótszego czasu, niż duże bryły. Dlatego przy wypalaniu w piecach obrotowych stosuje się ostatnio zawieszane łańcuchy, które rozbijają szlam w miarę obracania się pieca i przyczyniają się do lepszego wyzyskania ciepła. Przy dalszym ogrzewaniu zwięglają się domieszki organiczne /około  $300^{\circ}$ /, ulegają rozkładowi: wodorotlenek żelaza, syderyt i magnezyt, wreszcie w granicach temperatur  $450^{\circ}$  -  $750^{\circ}$  rozkłada się główny składnik gliny, tj. kaolin:  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ . Nie jest pewne, czy w wyniku tego rozkładu powstaje mieszanina  $Al_2O_3$  i  $SiO_2$ , czy też związek:  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , w każdym razie powstały produkt /metakaolin/ reaguje



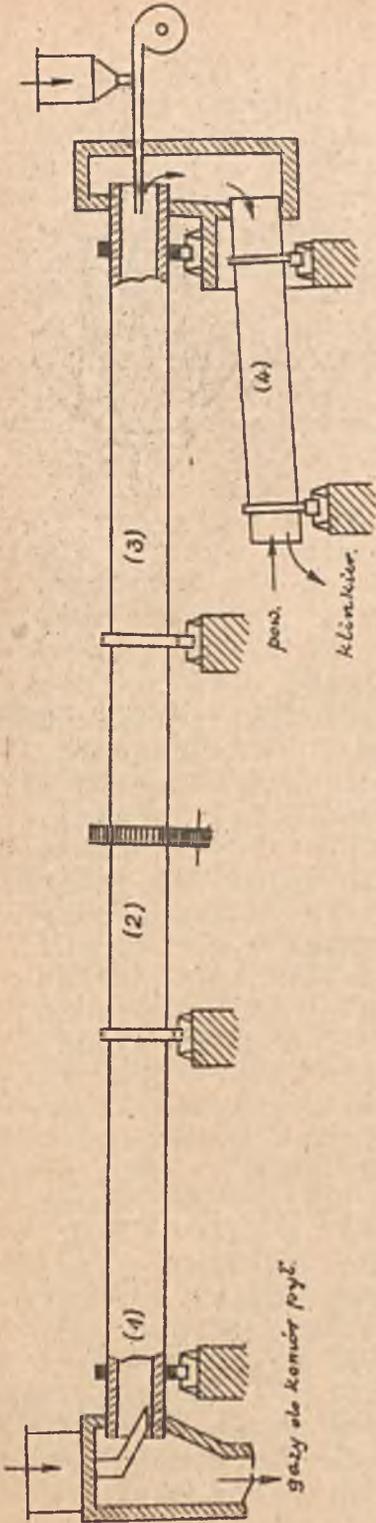
Przekrój A-B



Rys. 297.

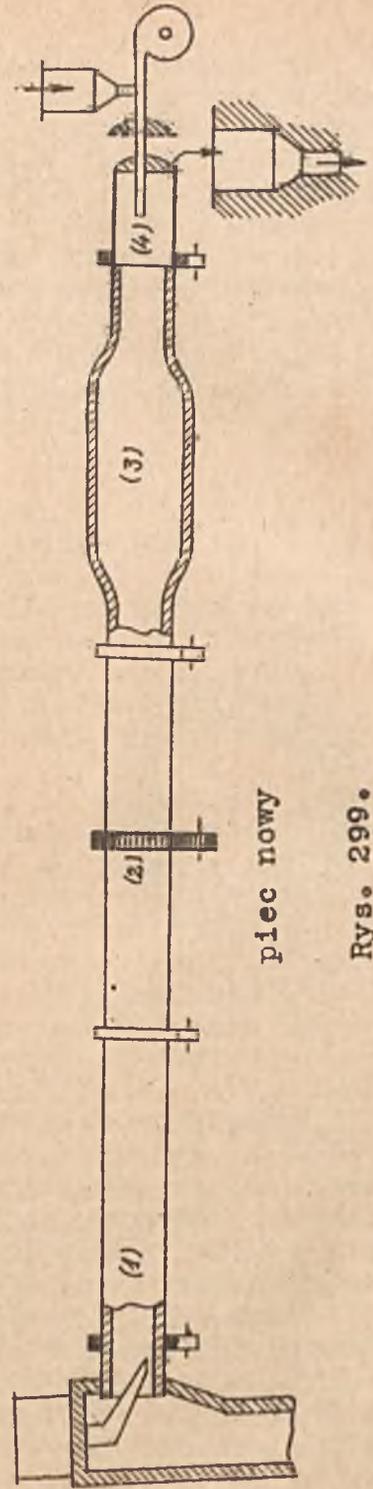
z  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i innymi domieszkami. Około  $700^\circ$  powstają związki:  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  i  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , powyżej  $800^\circ$   $\text{CaCO}_3$  rozkłada się dając  $\text{CaO}$ , który bierze coraz żywszy udział w reakcjach. Rozkład  $\text{CaCO}_3$  zachodzi mniej więcej na  $2/3$  długości pieca od strony wlotu szlamu, jednocześnie zaczyna się reakcja między  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{CaO}$ , pro-

wadzająca do związku:  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , a w wyższych temperaturach do:  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Reakcje te dają w I-iej fazie produkt o żółtawym zabarwieniu, które w wyższych temperaturach przechodzi w zielonawe, dzięki krystalizacji  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Powyżej  $950^\circ$  następuje dalsze przyłączanie  $\text{CaO}$  przez  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  i  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , powstają związki:  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  /alit/,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  i  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  /celit/. Około  $1280^\circ$  80%  $\text{CaO}$  jest już związane w fazie stałej; powyżej tej temperatury topią się niektóre mieszaniny eutektyczne, część zawartości pieca staje się



piec stary

Rys. 298.



piec nowy

Rys. 299.

cieczą i wiązanie CaO znacznie się przyspiesza. W procesie tym duże znaczenie mają domieszki związków Na i Mg obniżających temperaturę topnienia, jednakże do całkowitego wypalenia cementu nie jest konieczne zjawienie się fazy ciekłej. Koniec wypalania odbywa się w temperaturze około  $1400^{\circ}$ , produkt stygnie w dalszej części pieca i tworzy twarde, silnie zbite bryłki, noszące nazwę klinkru cementowego.

Wypalanie w piecach szybowych odbywa się tylko na małą skalę. Stosuje się piece z długim płomieniem, np. piec Dietscha i inne o prostym szybie. Zastosowanie pieców szybowych do wypalania cementu staje się obecnie coraz częstsze.

Wypalanie w piecu Hoffmanna odbywa się na większą skalę, paliwo musi być możliwie wolne od popiołu, który zanieczyszcza produkt.

Wypalanie w piecach obrotowych /Rys.298/ obecnie powszechnie stosowane, daje cement wytrzymalszy, niż z pieców innej konstrukcji. Piece opalane są pyłem węglowym, gazy dążą w przeciwnym kierunku do materiału. Rysunki 297, 298, 299 przedstawiają 3 typy: starszy i dwa nowsze: rura żelazna średnicy około 2,5 metra, długości do 100 metrów, spoczywa na rolkach i obraca się od napędu zębatego. Wyłożona jest cegłą szamotową, a w pasie najgorętszym specjalnie ogniotrwałą cegłą glinową, w pasie studzenia płytami żelaznymi /w nowym piecu/. Rysunki 298 i 299 przedstawiają piece częściowo w przekroju. W części /1/ uchodzi woda, w /2/  $CO_2$ , w /3/ panuje najwyższa temperatura i tu zachodzi spiekanie. W nowych piecach istnieje rozszerzenie, by dłużej zatrzymać materiał w tym miejscu. W starych piecach stosowano drugą rurę pod spodem do chłodzenia klinkru /4/. Dziś się jej nie daje ze względu na uproszczenie konstrukcji. Chłodzenie klinkru odbywa się w końcu pieca, w części wyłożonej płytami żelaznymi /4/ zamiast szamotą.

Piece najnowsze posiadają urządzenia pozwalające na częściową regenerację ciepła. W piecu Unax, przedstawionym na rysunku 297 klinkier przesypuje się z głównego walca do szeregu walców współosiowych, przez

które dąży powietrze przeznaczone do spalania. Rolę wypełnienia regeneratorów pełnią w tych rurach zawieszane łańcuchy, które ogrzewają się podczas obrotu od klinkru, po czym oddają swe ciepło powietrzu /rys. a/. Takie same łańcuchy znajdują się w węższej części pieca, przez którą przechodzą gazy spalinowe; mają one na celu rozbijanie dużych brył szlamu na drobne grudki i ułatwienie odparowania wody.

Produkt wypalania powstaje w bardzo twardych bryłkach, które trzeba rozdrobnić po ostudzeniu.

D r u g i e r o z d r a b n i a n i e /klinkru/ odbywa się podobnie jak pierwsze: naprzód w gniotowniach, potem w młynach rurowych, lub kulowych z kulami stalowymi, połączonych z komorą pyłową, lub odpylaczem elektrostatycznym. Zmielony cement przesiewa się starmannie i miesza z 3% gipsu, by nie krzepł za szybko.

Cement z gipsu. Jest to jedyna metoda praktyczna poz-

walająca przerabiać gips na  $SO_2$ , opłaca się tylko dzięki temu, że daje produkt uboczny; cement. W fabryce Bayer'a zamiast wapna bierze się  $CaSO_4$  do pieca cementowego. Temperatura wypalania jest wyższa, niż przy stosowaniu  $CaO$ , dzięki czemu zużycie opału jest większe. Strefy wypalania przesuwają się w piecu ku wylotowi, gdyż rozkład  $CaSO_4$ , wobec C i  $SiO_2$  zachodzi około  $1200^\circ$ , podczas gdy  $CaCO_3$  rozkłada się około  $900^\circ$  /por. str 151 /.

Cement z  $CaSO_4$  jest gorszy niż z  $CaO$ , bo zawiera do 1%  $CaS$ , powodującego zmianę objętości w miarę krzepnięcia. Można co prawda stworzyć takie warunki wypalania, aby  $CaS$  zniknął zupełnie /wyższe temperatury/, lecz sposób ten nie opłaca się z powodu strat ciepła.

Cement wielkopieczowy wytwarza się ze szlaku z pieców

wielkich; nadaje się tu szczególnie szlaka od surowca szarego. Zawiera ona krzemiany i gliniiany Ca i Fe o własnościach hydraulicznych, o ile była szybko studzona. Szlakę wprowadza się do wody, gdzie granuluje się, potem się ją miele. Ponieważ zawiera za mało  $CaO$ , więc miesza się ją z wapnem i jeszcze raz praży do spiecze-

nia, po czym się miele. Cement taki nie ustępuje wcale pod względem dobroci cementowi portlandzkiemu.

Cement żelazoportlandzki jest mieszaniną cementu wielkopieczowego z żużłem wielkopieczowym mielonym. O ile domieszka nie przekracza pewnej normy /do 30%/, to cement nie traci przez to na wartości, a jest tańszy.

Cement wielkopieczowy z gipsu: próbowano w ten sposób wyzyskać ciepło szlaki, że mieszano ją w bardzo wysokiej jeszcze temperaturze z gipsem; otrzymano  $SO_2$  i cement. Próby te nie dały wyników dodatnich i zostały zarzucone.

Cement glinkowy zawiera dużo  $Al_2O_3$  i  $Fe_2O_3$ , a mało  $SiO_2$ .

Jego skład i reakcje zachodzące przy twardnieniu są inne, niż w cemencie portlandzkim i wielkopieczowym. Głównym składnikiem hydraulicznym jest tu glinian wapnia:



Surowcami są wapno i boksyt, próbowano również stosować glinę. Wyrób odbywa się podobnie jak cementu portlandzkiego, przez mielenie, mieszanie, prasowanie w cegły, wypalanie w piecu szybowym lub elektrycznym, przy czym masa się topi i wypływa u dołu, jak żelazo z pieca wielkiego; zastygła miele się i odsiewa. Cement glinkowy twardnieje tak samo wolno, jak portlandzki, ale uzyskuje pełną wytrzymałość już po 24 godzinach, a nie po 28 dniach. Wytrzymałość na ściskanie jest bardzo duża /do  $700 \text{ kg/cm}^2$ / na rozrywanie mała /ok.  $40 \text{ kg/cm}^2$ /.

Inne rodzaje cementów.

Cement naturalny /pucolanowy, albo tras/. Jest to lava wulkaniczna bogata w krzemionkę. Do zapraw należy go mieszać z wapnem. Również w ten sposób robi się i cegły.

Cement romański powstaje przez wypalenie wapienia bogatego w  $ik$ , który nie gasi się w bryłach od wody i musi być przedtem mielony. Jest więc to

zaprawa pośrednia między wapnem a cementem.

Wapno hydrauliczne podobne jest do cementu romańskiego, ale się gasi choć trudno. Jest bardziej zbliżone do wapna, niż do cementu.

Cement magnezowy / Sorel'a / jest mieszaniną MgO z  $MgCl_2$  w stężonym roztworze; tworzy się tlenochlorek magnezu, który krzepnie na białą masę. Używa się go do uszczelniania szybów w kopalniach, gdy wtargnie woda. Zmienia swą objętość przy krzepnięciu i zmienia się od zimnej wody powoli, od gorącej szybko wskutek hydrolizy.

Beton - jest zaprawą cementową złożoną z piasku, żwiru

i cementu. Używa się go do spajania kamieni, lub jako samodzielnego materiału budowlanego o wielkiej mocy. Beton jest bardzo trwały na działanie czynników chemicznych np. kwasów, wody morskiej etc.

Żelazobeton jest to beton ze szkieletem żelaznym w postaci prętów, który ma taki sam współczynnik rozszerzalności jak beton i doskonale doń przylega. Żelazo znacznie podnosi wytrzymałość betonu, zwłaszcza na rozciąganie.

Sztuczny piaskowiec jest to piasek z wapnem ogrzany

parą wodną do  $180^{\circ} / 10 \text{ atm.} /$ . Mieszanina twardnieje dzięki utworzeniu się zasadowego krzemianu wapnia, spajającego ziarenka piasku. Na powietrzu  $Ca(OH)_2$  przechodzi w  $CaCO_3$  i twardnienie idzie dalej. W ten sposób produkuje się cegły białe.

Gips występuje w naturze jako gips uwodniony:

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$  i alabaster, oraz bezwodny anhydryt. Przy ogrzewaniu gips traci wodę w kilku fazach:

w  $120^{\circ}$  traci  $1,5 H_2O$ , dając  $CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$ ;

w  $170^{\circ}$  traci jeszcze resztę wody, dając anhydryt.

Mieszanina tych odmian znajduje się gipsie sztukaterskim, który wypraża się w piecach muflowych, lub w kotłach. Woda uchodząca burzy gips /"gotowanie się" /. Gips taki po zarobieniu wodą krzepnie szybko, wydzielając ciepło i zwiększając objętość o 1%. Służy do odlewów, sztukaterij etc. Jest miękki i nieodporny na czynniki atmosferyczne, rozpuszcza się w wodzie. Twardnienie polega na łatwiejszej rozpuszczalności  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CaSO}_4$  w wodzie niż  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Roztwór nasycony jest przesycony względem  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Wydziela się on w postaci długich kryształków spajających masę. Wyżej  $500^\circ$  powstaje odmiana anhydrytu "przepalona" tj. bardzo wolno wiążąca wodę, wyżej  $1000^\circ$ , zwłaszcza wobec domieszek /  $\text{SiO}_2$ , etc / anhydryt traci część  $\text{SO}_3$ . Czysty  $\text{CaSO}_4$  nawet powyżej  $1300^\circ$  posiada prężność rozkładową mniejszą od jednej atmosfery.

Przy wypalaniu gipsu w bardzo wysokich temperaturach powstaje mieszanina zasadowego siarczanu lub  $\text{CaO}$  z  $\text{CaSO}_4$ . Taki gips tęższe powoli i jest mocną zaprawą hydrauliczną odporną na czynniki atmosferyczne, znano ją już w starożytności. Ta odmiana gipsu nosi nazwę gipsu hydraulicznego.

Szkło wodne. Jest to krzemian sodu lub potasu o skła-

dzie zbliżonym do:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  lub  $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ , otrzymuje się przez stapianie sody lub potażu z piaskiem. Można zamiast sody użyć siarczanu sodu i węgla. Potem łąguje się stop gorącą wodą pod ciśnieniem na syrop. Szkło wodne musi być wolne od siarczków. Rozkłada się ono od  $\text{CO}_2$ ; służy do impregnacji drzewa, tkanin i jako zaprawa do wyrobu kitów. Dodaje się go do mydła; służy też do utrwalenia fresków, do zapraw farbiarskich i do konserwacji jajek.

Kity. Są to substancje uszczelniające stosowane często

w technice /patrz przemysł  $\text{HCl}$  i  $\text{HNO}_3$ , absorpcja  $\text{HCl}$  i kondensacja  $\text{HNO}_3$ /, zaliczamy je do zapraw. W skład kitów wchodzi np.: szkło wodne z azbestem lub  $\text{BaSO}_4$ ; kit taki rozkłada się od  $\text{CO}_2$ , olej lniany z  $\text{CaCO}_3$ ;  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  z gliceryną; kazeina z  $\text{CaO}$  etc.

B. S Z K Ł O .

Ogólne uwagi o stanie szklistym. Znamy trzy stany sku-

pienia materii: stan stały, ciekły i gazowy. Dwa ostatnie stany różnią się od stanu stałego tym, że cząsteczki substancyj ciekłych lub gazowych mogą zmieniać mniej lub więcej swobodnie swe położenie w przestrzeni. Dzięki tej swobodzie cząsteczek ciała ciekłe i gazowe nie zachowują na ogół trwale nadanych im kształtów, a przybierają kształty naczyń, w których się znajdują. Stan stały wyróżnia się znacznym ograniczeniem swobody cząsteczek, które zajmują ściśle określone położenia względem cząsteczek sąsiednich i tworzą siatkę krystaliczną. Dzięki ograniczeniu swobody ruchów cząsteczek w ciałach stałych, zachowują one mniej lub więcej trwale nadane im kształty i o wiele trudniej podlegają odkształceniom od cieczy i gazów. Przejście od stanu gazowego do ciekłego jest nieciągłe, w pewnych ściśle określonych warunkach temperatury i ciśnienia następuje skraplanie się pary lub na odwrót, wrzenie cieczy, przy czym własności fizyczne substancji ulegają bardzo znacznej zmianie. Zjawiska te przebiegają z wyraźnym efektem cieplnym, zwanym ciepłem skraplania lub parowania. Podobny punkt nieciągłości istnieje przy przechodzeniu stanu ciekłego w stały krystaliczny; i tutaj obserwujemy efekt cieplny, oraz skokową zmianę własności fizycznych substancji, jeszcze bardziej wyraźną niż podczas skraplania się pary. Temperatura krzepnięcia jest temperaturą w której zarówno faza stała jak i ciekła są fazami trwałymi, powyżej lub poniżej tej temperatury jedna z faz jest nietrwała i musi zniknąć. Tylko przy zachowaniu znacznych ostrożności udaje się utrzymać przez pewien czas jedną z faz w stanie nietrwałym, np. woda da się przechłodzić do  $-10^{\circ}$ , a nawet niżej, lecz najłżejsze zakłócenie mechaniczne powoduje natychmiastową krystalizację lodu. Krystalizacja ta może przebiegać bardzo łatwo i szybko, ponieważ cząsteczki wody są bardzo ruchliwe. Nie wszystkie ciecz zachowują się podobnie do wody: niektóre z nich w miarę obniżania temperatury stają się coraz bardziej lepkie, to jest swoboda ruchu cząsteczek staje się w nich coraz bardziej

ograniczona. Po przekroczeniu temperatury krzepnięcia lepkość cieczy utrudnia w znacznym stopniu krystalizację i zachowuje ciecz w stanie nietrwałym, przechłodzonym. Ciecz taka krystalizuje niezmiernie wolno i to tym wolniej im lepkość jest większa, a zatem im temperatura jest niższa, dlatego daje się dowolnie nisko przechładzać. Ma ona wszelkie pozory ciała stałego, posiada znaczną wytrzymałość na odkształcenia, dzięki czemu nie zmienia samorzutnie nadanych kształtów. Od prawdziwej, krystalicznej fazy stałej różni się tym, że nie posiada prawidłowej budowy przestrzennej, tj. siatki krystalicznej, oraz że znajduje się w stanie nietrwałym, do którego zdąża z bardzo nieznaczna szybkością. Nie istnieje też tutaj punkt nieciągłości przy przejściu od stanu ciekłego do "stałego", nie ma także efektu cieplnego zestalania się. Substancje znajdujące się w tego rodzaju stanie nazywamy szklami, a ich stan stanem szklistym.

Niewiele cieczy posiada własność łatwego przechodzenia w stan szklisty, należy do nich przede wszystkim stopiona krzemionka, poza tym z innych związków nieorganicznych  $B_2O_3$  oraz  $P_2O_5$ . Oprócz samych tlenków dość łatwo przechodzą w stan szklisty ich sole, a więc krzemiany, borany i fosforany, co ma zastosowanie w analizie jakościowej przy wytwarzaniu t.zw. pereł boraksowych i fosforowych. Łatwość dawania szkła zależy w dużym stopniu od charakteru drugiego tlenku związanego z  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$  lub  $P_2O_5$ , oraz od stosunków ilościowych: im szkło zawiera więcej szklistych tlenków, a mniej metalicznych, tym jego własności szkliste są wyraźniejsze. Wiele skał naturalnych i minerałów powstało przez krystalizację szkielek pochodzenia wulkanicznego; po stopieniu dają się one łatwo przechładzać; przykładem tego jest ortoklaz.

Szkła mogą tworzyć roztwory, podobnie jak inne ciecze; te roztwory mają wszelkie cechy roztworów w zwykłym znaczeniu tego słowa, za wyjątkiem cech zależnych od lepkości: dyfuzja jest w nich niezmiernie wolna, a równowagi chemiczne nie ustalają się nawet po bardzo długim czasie. Roztwory ciał szklistych posiadają również granice nasycenia, szczególnie wyraźnie występuje to dla szkielek borowych. Borany szkliste rozpuszczają  $B_2O_3$  bardzo słabo i tworzą się dwie warstwy

w stanie ciekłym. Krzemiany nie są jeszcze pod tym względem dostatecznie dobrze poznane.

W cieczach dających się łatwo przeprowadzić w stan szklisty rozpuszczają się niektóre tlenki, które po ochłodzeniu i utworzeniu szkła zachowują postać bezkształtną, choć same krystalizowały by w tych warunkach. Takie roztwory mają duże znaczenie przy otrzymywaniu szkła zabarwionego. Również tworzenie się zawiesin koloidalnych w szkłe znajduje zastosowanie techniczne w wielu wypadkach, o czym będzie mowa niżej.

### Własności szkła technicznych.

**S k ł a d c h e m i c z n y .** Szkło techniczne musi być nierozpuszczalne w wodzie i odporne na działanie czynników chemicznych. Własności te w bardzo dużym stopniu posiada szkło zawierające krzemionkę, tlenki metali alkalicznych i ziem alkalicznych. W niektórych gatunkach szkła występuje  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $PbO$  i inne domieszki, nadające im cechy specjalnie pożądane, lub pewne zabarwienie. Również do szkła zalicza się stopiony  $SiO_2$  / szkło kwarcowe/. Duża zawartość  $SiO_2$  nadaje szkłom odporność na kwasy, dlatego do szkła technicznych nie można zaliczyć cementu i szlaku wielkopiecowej, zbyt bogatych w  $CaO$  i dlatego rozpuszczalnych w  $HCl$ , ani szkła wodnego, rozpuszczalnego w wodzie.

Skład szkła powinien być bliski do:



gdzie  $R^I$  oznacza metal alkaliczny /K,Na/,  $R^{II}$  - wapniowiec lub zastępujące go inne metale: Mg, Pb; krzemionka może być częściowo zastąpiona przez  $B_2O_3$  lub  $P_2O_5$ , a nawet przez  $Al_2O_3$ . Stosunek  $(R^I + R^{II}) : SiO_2 + Al_2O_3$  etc. nazywa się stopniem nasycenia szkła i powinien być bliski do 1 : 3. Część  $Al_2O_3$  nie dolicza się do kwaśnych tlenków, bo tworzy on oddzielny związek z  $CaO$  i  $SiO_2$ , rozpuszczony w szkłe. Dlatego są pewne odchylenia od stosunku 1:3.

## R ó ż n e g a t u n k i s z k i e ł :

Szkło wapniowo-sodowe o składzie bliskim do następującego:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$ , służy do wyrobu szyb, butelek etc. Czasem zawiera  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  etc.

Szkło wapniowo-potasowe, t.zw. czeskie, zawiera  $\text{K}_2\text{O}$  zamiast  $\text{Na}_2\text{O}$ , używa się na lustra, rurki szklane etc.

Szkło ołowiawe, t.zw. kryształ, zamiast  $\text{CaO}$  zawiera  $\text{PbO}$ ; odznacza się dużym współczynnikiem załamania światła i dużym ciężarem właściwym. Stosuje się do wyrobu ozdób /sztuczne brylanty, imitacje strassowe, szkła optyczne /.

Szkło ołowiawo-wapniowe, półkryształ, ma własności pośrednie.

Szkła specjalne mają domieszki, nadające im specjalne cechy, np. Pyrex /11%  $\text{B}_2\text{O}_3$ / o małym współczynniku rozszerzalności, nie pęka przy szybkim studzeniu. Sibor, składający się niemal wyłącznie z  $\text{SiO}_2$  i  $\text{B}_2\text{O}_3$ , odznacza się podobnymi zaletami. Szkła optyczne zawierają  $\text{B}_2\text{O}_3$  i  $\text{PbO}$ , czasem w ogóle nie ma w nich  $\text{SiO}_2$  /np.  $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{PbO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ , albo  $\text{SiO}_2 + \text{PbO}$  etc./, czasem bywają z zawartością  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; szkła termometrowe posiadają ograniczoną rozszerzalność termiczną; szkło "uviol" przepuszcza promieniowanie ultrafioletowe etc. O stosunkach ilościowych daje pojęcie zestawienie podane na str. 526.

Szkło kwarcowe jest to stopiony kwarc w piecu elektrycznym w temperaturze ok.  $1750^\circ$ . Jest bardzo mało rozszerzalne termicznie, więc nie pęka nawet od bardzo gwałtownych zmian temperatury, przepuszcza promieniowanie ultrafioletowe. Powyżej  $1000^\circ$  po długim ogrzewaniu krystalizuje.

Szkła zabarwione są to roztwory tlenków barwiących w szkło, lub roztwory koloidalne pewnych substancji, zwykle metali, jak Au, Ag, Cu. Barwa bardzo zależy od temperatury topienia i stopnia redukcyjności gazów.

$\text{FeO}$  barwi niebiesko-zielono,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - oliwkowo

	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	PbO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	BaO
Szkło szybowe białe	69	-	1	13	17	-	-	-	-	-
" czeskie	76	-	0,5	5,5	-	18	-	-	-	-
" butelkowe	58	-	12	19,5	6	3	-	1,5	-	-
Kryształ	55	-	-	-	8,5	1	35,5	-	-	-
Flint	44	-	-	-	-	12	44	-	-	-
Strass	31	1	1	-	-	13	53	-	-	-
Szkło jenajskie /59/	72	12	5	-	11	-	-	-	-	-
" laboratoryjne odporne na alkalia	68	13	3,5	-	-	-	-	-	3,5	12
Szkło przezroczyste dla promieni Röntgena	40	30	20	-	10	-	-	-	-	-

/szkło na butelki/,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  brunatno-czerwono;  $\text{MnO}_2$  barwi fioletowo,  $\text{CoO}$  bardzo silnie niebiesko,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zielono /awanturyn/ węgiel - żółto-brunatno, związki Se różowo, związki U - zielono-żółto z fluorescencją, Au i Ag w małej ilości dają barwy nalotowe /jak na bankach mydlanych/, w większej ilości roztwory koloidalne o różnych odcieniach żółtego, czerwonego i fioletowego, złoto daje szkło rubinowe.

Szklą mleczne i opalowe, emalie, są zmaczone substancjami białymi nierozpuszczalnymi /mikrokryształy/ lub mikroskopijnymi banieczkami gazu. Służą do tego celu: kryolit, fluorokrzemian sodu,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  i inne.

### Właściwości fizyczne szkieł

Chociaż szkła nie są w ścisłym tego słowa znaczeniu ciałami stałymi, jednak posiadają cechy mechaniczne, które właściwe są stanowi stałemu, jak: zachowywanie trwale raz nadanej postaci, dość znaczną wytrzymałość. Długotrwałe działanie sił mechanicznych na szkło powoduje powolne odkształcenia, które dadzą się zauważyć po bardzo długim czasie i tak np. pręt szklany podparty na końcach, a obciążony we środku wygina się powoli ku dołowi.

Z ważniejszych właściwości fizycznych wymienić należy następujące:

Twardość szkła wynosi około 6 wedle skali Mohs'a.

Ciężar właściwy zależy od składu chemicznego i jest właściwością dającą się w przybliżeniu obliczyć na podstawie prawa addytywności. Odstępstwa od tego prawa nie przekraczają kilku procentów. Ciężar właściwy zwykłego szkła wynosi około 2,4, szkła ołowiane są o wiele cięższe i osiągają ciężar właściwy wahający się koło liczby 6.

Przewodnictwo cieplne szkła jest małe i wynosi około 0,001 - 0,003  $\text{kcal/cm}\cdot\text{sek}$ . Okoliczność ta gra rolę w wypadkach, w których szkło ma służyć jako izolator ciepła, np. w szybach okiennych.

Rozszerzalność cieplna ma znaczenie przy stosowaniu naczyń szklanych poddanych szybkim zmianom temperatury, np. zlewki, retort, naczyń w gospodarstwie domowym i w konstrukcji termometrów; istnieją specjalne gatunki szkła o małym współczynniku rozszerzalności termicznej, nie pękające od szybkiego oziębiania i ogrzewania /p.w./ oraz specjalne szkła termometrowe; w najwyższym stopniu posiada tę właściwość szkło kwarcowe. Współczynnik rozszerzalności szkła zwykłego wynosi około 0,00025.

Przewodnictwo elektryczne ma charakter przewodnictwa 2-jej klasy, tj. elektrolitycznego. W zwykłej temperaturze ma ono bardzo małą wartość, tak, że szkło można uważać za dobry izolator. Wzrost temperatury powoduje zwiększanie się przewodnictwa w bardzo silnym stopniu. Skład chemiczny szkła ma również ogromny wpływ na przewodnictwo i tak np. szkło kryształowe posiada 1000 razy większy opór od szkła zwykłego. Z powodu dobrych własności izolujących szkło mogło by znaleźć zastosowanie do izolacji przewodów elektrycznych, gdyby nie okoliczność, że ulega ono łatwo działaniom atmosferycznym, wydziela alkalia, które rozpuszczają się w skondensowanej na powierzchni wodzie i wytwarzają warstwę o małym oporze. Warstwa ta niszczy dobre własności izolacyjne szkła i zmusza nas do zastępowania go porcelaną nie ulegającą atakom czynników atmosferycznych.

Własności optyczne szkieł mają bardzo wielkie znaczenie, ze względu na ich główne zastosowania. Szkła jednorodne są przezroczyste; o ile nie zawierają tlenków barwnych, są również bezbarwne. Zawiesiny ciał stałych /np.  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Au}$ / lub drobnych pęcherzyków gazów czynią je często nieprzezroczystymi i zabarwionymi, o czym była mowa wyżej. Szkło wolno studzone i niepoddane naprężeniom mechanicznym na zimno jest substancją izotropową, tj. posiada jednakowe własności optyczne we wszystkich kierunkach. Szybkie studzenie szkła ciekłego, lub poddawanie naprężeniom mechanicznym szkła zestalonego oziębionego poniżej pewnej określonej temperatury czyni je anizotropowym. Szkło takie wykazuje podwójne załamania światła i wywołuje polaryzację. Temperatura graniczna, powyżej której zjawiska te nie występują, wynosi około  $500^\circ$ . Szkło zwykłe jest przezroczys-

ste dla wszystkich promieni widzialnych, lecz absorbuje promienie pozafioletowe, szklo kwarcowe przepuszcza rowniez i te ostatnie i sluzzy dzieki temu do konstrukcji lamp wytwarzajacych promieniowanie krótkofalowe /lampy kwarcowe/. Istnieja rowniez specjalne gatunki szkla dobrze przepuszczajacego promienie Röntgena.

Współczynnik załamania światła zależy w dużym stopniu od składu szkła i wynosi dla szkła zwykłego około 1,5, dla ołowiawego około 1,9. Oprócz współczynnika załamania ma duże znaczenie współczynnik rozszczepienia, który decyduje o mniejszej lub większej różnicy załamania promieni różnych barw. Szczególnie silnie rozszczepia światło szkło ołowiawe, używane do celów optycznych i na ozdoby /imitacje strassowe/. Przy konstrukcji obiektywów fotograficznych, mikroskopowych, lunetowych etc. znajdują liczne zastosowania szkła o różnych współczynnikach załamania i rozszczepiania, które pozwalają korygować optyczne wady soczewek oraz uzyskiwać obrazy ostre i niezniekształcone. Z najbardziej znanych szkieł tego rodzaju należy wymienić crown, zawierający  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$  i  $\text{ZnO}$ , czasem również  $\text{P}_2\text{O}_5$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , oraz flint, szkło ołowiawe o składzie podanym w tabelicy<sup>3</sup> na str. 526<sup>5</sup>

Temperatura topnienia szkła nie jest własnością zdefiniowaną w sensie fizycznym; szkło jako ciecz przeschłodzona nie posiada temperatury topnienia, lecz tylko temperaturę mięknięcia. Przejście od pozornego stanu stałego do ciekłego odbywa się w sposób ciągły, po przez szereg stanów pośrednich, tak, że nie ma mowy o ścisłym określeniu nawet temperatury mięknięcia dla pewnego określonego gatunku szkła. Można w przybliżeniu określić t.zw. temperaturę mięknięcia, odpowiadającą temperaturze mięknięcia stożków Seger a. Temperaturę tę oznacza się doświadczalnie, obserwując zachowanie się pręta szklanego o średnicy 1 cm. i wysokości 3 cm., który zostaje ogrzewany w piecu aż do chwili, w której zgina się pod własnym ciężarem do połowy wysokości. W tej temperaturze przeprowadza się również wydmuchiwanie szkła, wynosi ona dla szkła zwykłego około 800°, dla ołowiawego jest wyższa. Istnieją specjalne szkła trudno-topliwe, o wysokiej temperaturze mięknięcia, używane na rury do spalań, oraz do innych podobnych celów /szkło czeskie, jenajskie i t.p./.

Szkło utrzymywane przez czas dłuższy w podwyższonej temperaturze ulega "odeszkleniu" tj. krystalizuje, przechodząc ze stanu nietrwałego w stan trwały, krystaliczny. Temperatury, w których zachodzi krystalizacja są zawarte w dość wąskich granicach: temperatura za wysoka uniemożliwia krystalizację, ponieważ przekroczony zostaje punkt topnienia fazy krystalicznej i postacią trwałą jest ciecz, temperatura za niska zwiększa niemal nieskończenie lepkość cieczy i szybkość krystalizacji. Na łatwość krystalizacji szkła ma również znaczny wpływ jego skład chemiczny: szkła bogate w  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  krystalizują trudniej od szkieł ubogich w te składniki, lecz nawet czysty  $\text{SiO}_2$  ulega odeszkleniu przy długim ogrzewaniu wyżej  $1000^\circ$ . Szkło odeszkłone ma postać białej nieprzezroczystej masy podobnej do porcelany, zwanej porcelaną Reaumure'a. Nie znalazło ono zastosowania, ponieważ łatwo się ściera i wykrusza. Kryształy wydzielone są bardzo długie, włókniste, odpowiadają składowi wollastonitu, albitu, czasem także anortytu.

Szybkie studzenie szkła nadaje mu cechy szczególne, choć na oko produkt jest zupełnie identyczny ze szkłem studzonym powoli. Szkło studzone szybko twardnieje na powierzchni i uzyskuje objętość, która potem nie może ulec zmianie. Wolniej stygnące wewnątrz ma tendencję do zmniejszenia objętości i wywołuje powstanie bardzo silnych naprężeń w masie szkła, skierowanych od warstw zewnętrznych ku środkowi. Naprężenia te są przyczyną wielkiej twardości zewnętrznej warstwy oraz zmienionych własności optycznych szkła, o czym była mowa wyżej. Mimo znacznej twardości i odporności zewnętrznej takiego szkła, jest ono bardzo czułe na uszkodzenie powierzchni, które narusza stan wymuszonej równowagi i powoduje rozprysnięcie się szkła na drobne odłamki z rodzajem wybuchu. Dlatego tylko w rzadkich wypadkach stosowano hartowanie szkła /np. do latarni ulicznych/ przez szybkie oziębienie w gorącym oleju do temperatury około  $300^\circ$ . Przykładem naprężeń w szkło, wywołanych szybkim studzeniem są tak zwane łyzy bawarskie, to jest skrzepłe krople szkła wkraplanego do wody. Uszkodzenie warstwy zewnętrznej, czy to przez odłamanie wydłużonej części łyzy, czy to przez działanie fluorowodoru, powoduje wybuch i rozprysnięcie się jej. Aby uzyskać szkło pozbawione naprężeń i optycznie izotropowe, należy je chłodzić bardzo powoli w ogrzewanych

chłodnikach, lub też ogrzać szkło nie posiadające tych cech do temperatury około 600°.

### Właściwości chemiczne.

Z właściwości chemicznych szkła najważniejszą jest odporność na działanie wody i roztworów odczynników chemicznych.

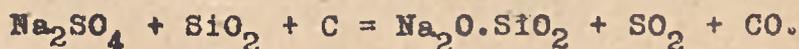
Odporność na wodę. Woda, zwłaszcza na gorąco łąguje ze szkłem alkalia w postaci NaOH i tworzy się warstwa zewnętrzna z uwodnioną krzemionką. Ta warstwa chroni wewnątrz szkła przed dalszym działaniem wody. Stare szyby mają powierzchnię zmatowaną pod działaniem deszczów.

Kwasy działają nie silniej niż woda. Kwasy stężone, np. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wrzący, działają słabiej; alkalia działają silniej, także na szkło kwarcowe, zwłaszcza w średnim stężeniu. Im mniej jest SiO<sub>2</sub> w stosunku alkali, tym działanie jest silniejsze. Szkło o składzie: R<sub>2</sub>O.CaO.6SiO<sub>2</sub> rozkłada się mało, szkło: R<sub>2</sub>O, CaO.3SiO<sub>2</sub> rozkłada się całkowicie. Szkła ołowiawe są silniej atakowane przez kwasy, szkła borowe przez zasady. Szczególnie odporne na działania chemiczne są szkła jenajskie, używane w laboratoriach. Skład chemiczny jednego z tych szkieł podany został w tablicy na str. 526

Surowce do wyrobu szkła. Do szkieł gorszych, zabarwio-

nych np. butelkowych, surowiec może być nieczysty, z Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i innymi tlenkami i ze skaleniem. Do szyb, lusterek etc. surowiec musi być czysty; składają się nań:

1/ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; dawniej przeważała soda, dziś raczej Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; dodaje się węgla, by pomagał usuwać siarkę w postaci SO<sub>2</sub>:



Stosuje się węgiel drzewny lub koks. Należy unikać nadmiaru węgla, który daje żółte zabarwienie. SO<sub>2</sub> jest rozcieńczony i traci się go.

2/ W a p n o w postaci wapienia lub marglu do szkielek gorszych, albo kredy do lepszych. Razem z marglem wchodzi  $Al_2O_3$ ;

3/ Z w i ą z k i Pb: minia  $Pb_3O_4$ , lecz nie  $PbO$ , który redukuje się łatwo, zabarwiając szkło na ciemno.

4/ K r z e m i o n k a w postaci piasku, lub kwarcu; zawartość żelaza ma tu znaczenie ze względu na zabarwienie szkła.

5/ O d b a r w i a c z e . Są to substancje, które działają chemicznie /utleniająco do  $Fe^{III}$ , barwa zmienia się z silnie zielonej na słabo żółtą /albo fizycznie tj. przez dopełnianie się barw. Przykładem odbarwiacza chemiczno-fizycznego jest  $MnO_2$ , odbarwiacza fizycznego:  $NiO$ ,  $Na_2SeO_4$ , odbarwiacza chemicznego: samera.

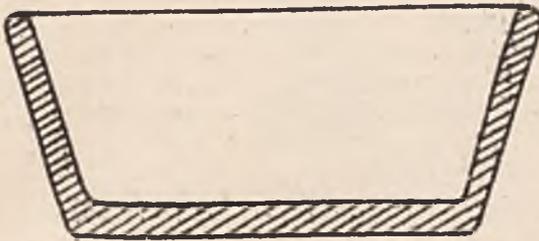
6/ S k o r u p y s z k l a n e, odpadki i t.p.

Przygotowanie surowców odbywa się przez dokładne zmielenie i mieszanie podług analiz. Związków potasowców trzeba brać więcej, bo się częściowo ulatniają w piecu.

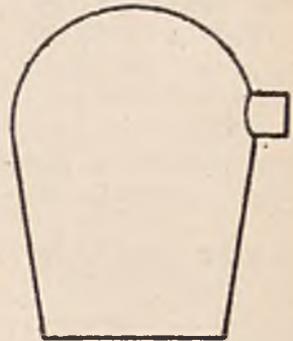
#### Aparatura do wyrobu szkła.

N a c z y n i a d o t o p i e n i a czyli donice i wanny są formowane z gliny ogniotrwałej z dodatkiem zmielonych części starych donic i po wysuszeniu wypalone w piecu szklarskim. Suszenie musi być bardzo powolne, bo łatwo pękają. Po wypaleniu wewnątrz ich pokrywa się szkłem tłuczonym, które daje warstwę szkliva ochronnego. Odróżnia się donice otwarte /Rys.300/ i z hełmem, zamknięte /Rys.301/. Donice zamknięte chronią szkło od działania pyłu i redukującego płomienia, co ważne jest przy szkłe ołowianym. Donice z przegrodami są nieużyteczne, bo szamota lżejsza od szkła po rozgrzaniu donicy wypływa i przegroda się zrywa.

P i e c d o n i c o w y podobny jest do pieca Siemens-Martin'a. Ponieważ temperatura musi wynosić około  $1400^{\circ}$ , więc niezbędne jest stosowanie regeneracji lub rekuperacji. Materiał musi być szczególnie dobrze

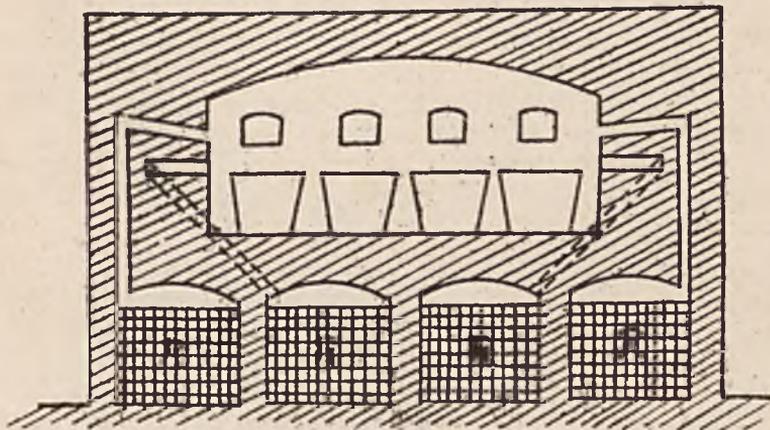


Rys. 300.



Rys. 301.

odporny na działanie wysokiej temperatury i par alkali. Na sklepienia stosuje się materiał rozszerzający się w ogniu / cegły dynasowe/, a nie kurcząca się szamotę. Rysunek 302 przedstawia piec donicowy z regeneracją podobny do pieca Siemens-Martin a.



Rys. 302.

P i e c w a n n o w y posiada zamiast donic wannę dużych rozmiarów np. długości 20 metrów /Rys 303/, może przerabiać bardziej masowo, ale jeden tylko gatunek szkła, praca jest ciągła, w piecach donicowych periodyczna. Wanna jest dość długotrwała, zwłaszcza dno chłodzone przez powietrze. Górne części trzeba co pewien czas zmieniać. I tutaj stosuje się regenerację lub rekuperację ciepła. Piece wannowe bywają okrągłe lub podłużne, gazy wchodzi i wychodzi tą samą stroną, opływając dokoła piec.

Formowanie szkła odbywa się przez odlewanie w formach, albo przez wydmuchiwanie i wyciąganie w temperaturze miękkości /ponad 400°/.

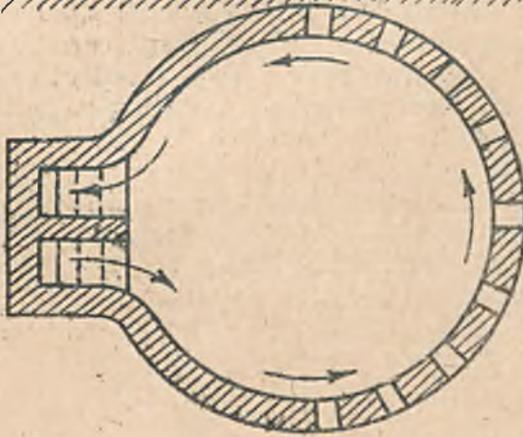
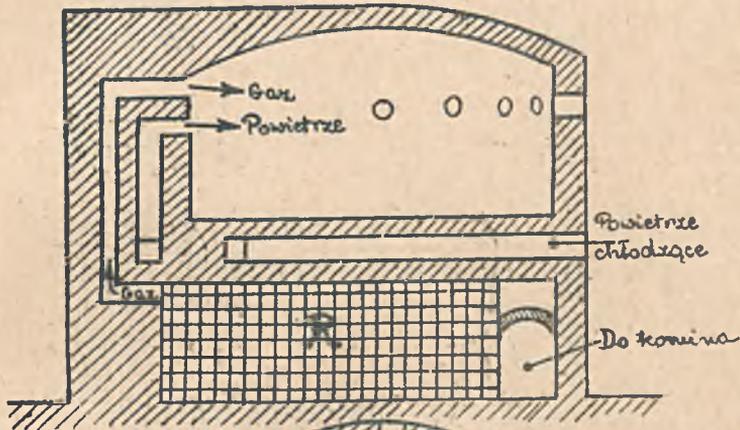
B u t e l k i i s z y b y robi się przez dęcie w formach. Do szyb formy są cylindryczne, walec szklany rozcina się i rozplaszcza.

O d l e w a s i ę s z y b y l u s t r z a n e, ciągnie rury i pręty. Są również i maszyny do dęcia np. butelek /Owen a/ wyrabiające do 1000 butelek na godzinę, gdy 2 robotników wytwarza około 30 sztuk, oraz maszyny do wyrobu szyb. Częściej jednak stosuje się pracę ludzką,

S z y b y l u s t r z a n e odlewa się na stole żelaznym, ogrzewanym i walcuje ogrzewanym walcem do pożądanej grubości, po czym wstawia się je do chłodnika złożonego z kilku komór o coraz niższej temperaturze. W ciągu kilku godzin temperatura spada do 50°. Potem szyby się szlifuje na obracającej się tarczy przy pomocy mokrego szmerglu, poleruje  $Fe_2O_3$  i skórą lub filcem.

S z k ł o m a t o w e otrzymuje się przez uderzanie szkła strumieniem piasku lub przez trawienie. Trawi się mieszaniną  $CaF_2$  i  $H_2SO_4$ . Jeśli trzeba wytrawić ornament, to trzeba szkło pokryć woskiem i wyryć na nim rysunek, a potem trawić. Stężony HF daje nagryzy matowe, rozcieńczony gładkie.

Wyrób zwierciadeł. Dawny sposób polegał na pokryciu



Rys. 303.

oczyszczonej szyby cynfolią i polaniu rtęcią. Praca ta była szkodliwa dla ludzi. Obecnie srebrzy się szkło roztworem amoniakalnym soli srebra z dodatkiem substancji redukujących /aldehydów, winianów etc./.

## C/ WYROBY Z GLINY .

Uwagi ogólne. Produktami tego przemysłu są przedmioty

użytku codziennego, oraz materiały budowlane, którym nadane zostały określone kształty, np. talerze, filiżanki, parownice, tygle, cegły, płytki emaliowane, dechówki, dreny i t.p. Jako główny surowiec służy glina, która nadaje się do tego celu, dzięki dwóm posiadanym przez siebie własnościom: 1/ Po zarobieniu wodą daje ciasto znoszące bardzo znaczne odkształcenia bez rozerwania /plastyczność /; 2/ po wypaleniu twardnieje i zachowuje trwale nadane poprzednio kształty; powstaje t.zw. skorupa o zupełnie różnych własnościach fizycznych i chemicznych od materiału początkowego.

Powyższe własności gliny znane są ludzkości od bardzo dawna, bo od czasów przedhistorycznych, przemysł wyrobów glinianych jest zatem najstarszym ze wszystkich przez nas omawianych. Świadczą o tym liczne wykopaliska i zabytki archeologiczne.

Surowce.

G l i n a . Pod nazwą tą rozumiemy materiał o charakterze mieszaniny, występujący obficie w przyrodzie jako produkt rozkładu skalenia /ortoklazu/  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ . Skaleń wietrzejąc traci  $K_2O$  i część  $SiO_2$ , oraz uwalnia się, przechodząc w kaolin:  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ , który jest najczystsza postacią gliny.

Czysty kaolin znajduje się zawsze w miejscu, w którym powstał, jest biały i słabo plastyczny, po wy-

paleniu zachowuje białą barwę i posiada wysoką temperaturę mięknięcia /około 1750°C/. Wypalanie kaolinu przebiega w dwóch stadiach: w pierwszym następuje oddzielenie wody /około 500°C/, przy czym pozostaje substancja rozpuszczalna w kwasach w przeciwieństwie do kaolinu; nie stwierdzono, czy jest ona związkami o składzie:  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , czy też mieszaniną związków; w każdym razie zachowuje się chemicznie tak, jak mieszanina  $Al_2O_3$  i  $2SiO_2$ . Drugie stadium wypalania przebiega w wysokich temperaturach, polega ono na "spiekaniu się", tj. tworzeniu się mniej lub więcej stopionej masy, dającej po ostudzeniu twardą skorupę. Na temperaturę spiekania mają znaczny wpływ domieszki znajdujące się w kaolinie, o czym będzie mowa niżej.

Kaolinit, czyli kaolin zanieczyszczony domieszkami nierozłożonego skażenia, kwarcem, mika,  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$ , uwodnionymi:  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  i  $SiO_2$ , krzemianami i substancjami organicznymi, stanowi najbardziej rozpowszechnioną postać gliny. Został on przeniesiony z miejsca swego powstania przez wodę i osadzony w innym miejscu wraz z przypadkowymi domieszkami, z których  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  i  $Fe_2O_3$  występują w stanie uwodnionym, koloidalnym i powiększają plastyczność kaolinu. Zawartość  $Fe_2O_3$  i  $TiO_2$  nadaje glinie zabarwienie żółte, które po wypaleniu przechodzi w czerwone. Domieszka  $CaCO_3$  /głina marglowa / czyni glinę niezdatną do celów ceramicznych, gdyż po wypaleniu tworzy się  $CaO$ , który, reagując z wilgocią, powiększa objętość i rozsądza wyroby. Mała ilość  $CaCO_3$  dopuszczalna jest jedynie przy wyrobie cegieł.

Gliny ubogie w domieszki /glinka porcelanowa/ zachowują po wypaleniu białą barwę i stosują się do wyrobów szlachetnych /porcelana, fajans/ w przeciwieństwie do glin bogatszych w  $Fe_2O_3$ , które dzięki czerwonawemu zabarwieniu po wypaleniu nadają się tylko do wyrobów ordynarnych /kamionka, garnki, cegły i t.p./.

**A n a l i z a g l i n y .** Rozróżniamy analizę zwykłą i racjonalną.

Analiza zwykła /empiryczna/ wskazuje na zawartość procentową składników /tlenków/ :  $H_2O$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$ . Glinę suszy się w 110°C i odważywany<sup>2</sup> praży ponad <sup>2</sup> 500°C. Oznacza się  $H_2O$  jako

stratę na ciężarze. Pozostałość stapia się z  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i stop łączy  $\text{HCl}$ . Strąca się  $\text{SiO}_2$  ilościowo dopiero po kilkakrotnym trawieniu  $\text{HCl}$  i suszeniu do  $110^\circ$  /strącanie zoli  $\text{SiO}_2$  przez  $\text{HCl}$ /. Oznacza się  $\text{SiO}_2$  przez odpędzenie z  $\text{HF}$ , z reszty :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  i  $\text{K}_2\text{O}$ .

Analiza racjonalna rozdziela trzy składniki gliny: "glinkę", skaień i kwarc. Wytrawia się glinę  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stęż., lub  $\text{HCl}$  po wyprażeniu ; kaolin rozkłada się . Do roztworu przechodzą :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  etc., zostaje  $\text{SiO}_2$  z kaolinu, skaień i kwarc. Krzemionka bezkształtna z kaolinu rozpuszcza się w rozc.  $\text{NaOH}$  ;  $\text{SiO}_2$  z kwarcu i skalenia odpędza się z  $\text{HF}$ . Pozostałość / $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{K}_2\text{O}$  ze skalenia / przelicza się na skaień. Część gliny bez kwarcu i skalenia nazywa się glinką /niemieckie: "Ton"/.

### W ł a s n o ś c i f i z y c z n e g l i n y .

P l a s t y c z n o ś ć . Glina zmieszana z nie - zbyt wielką ilością wody daje ciasto, które daje się u - rabiać i kształtować; własność tę nazywamy plastyczno - ścią. Plastyczność nie jest własnością prostą, składa - ją się na nią dwa czynniki :

- 1/ możność znacznego o d k s z t a ł c e n i a bez rozerwania,
- 2/ o p ó r przed odkształcaniem.

Oba te czynniki dają się mierzyć niezależnie od siebie. Możliwość znacznego odkształcania pozwala na for - mowanie naczyń na kółku garncarskim, opór przed od - kształcaniem uniemożliwia deformowanie się przedmiotu ukształtowanego, pod działaniem własnego ciężaru. Jest to szczególnie ważne przy fabrykacji naczyń wysokich o cienkich ściankach.

Plastyczność ciasta glinianego zależy od szeregu czynników, z których należy wymienić następujące:

- 1/ Szybkość odkształcania: im odkształcanie trwa dłużej, tym plastyczność jest większa. Fakt ten tłumaczy różnice w pracy dwu różnych robotników pracujących

w ten sam sposób z tą samą gliną i tak np. jeden z nich dostarczył 5% braków po wypaleniu porcelany, a drugi 50%. Szybkość formowania ciasta gra tutaj rolę decydującą.

2/ Ilość wody zmieszanej z gliną. Istnieje optimum ilości wody; zbyt mała domieszka zmniejsza plastyczność, gdyż ciasto staje się za gęste. Zbyt duża domieszka czyni je wodnistym. Określenie "normalnej", optymalnej zawartości wody odbywa się praktycznie w ten sposób, że dodaje się jej największą możliwą ilość, przy której ciasto jeszcze nie przylega do rąk. Ilość ta wynosi około 30% gliny suchej, glina o zawartości 15% wody jest twarda i nie daje się ugniatać, przy zawartości 40% wody rozlewa się i tworzy powierzchnię poziomą.

3/ Grubość ziarna gliny. Im ziarna są grubsze, tym ciasto jest miększe i wymaga mniej wody do swego sformowania.

4/ Skład wody użytej do formowania. Dużą rolę odgrywa obecność wolnych alkali, wobec których plastyczność silnie maleje i powstaje muł rzadki mimo małej zawartości wody. Zasady pochodzące od metali ziem alkalicznych działają w sposób odwrotny, niektóre substancje organiczne, np. tanina zachowują się podobnie do alkali. Fakt ten tłumaczy się działaniem jonów na koloidalne, naładowane elektrycznie cząstki gliny i na strącaniu koloidu. Zastosowujemy go w praktyce, dodając do gliny przeznaczonej na porcelanę małą ilość NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  lub  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Powstaje papka rzadka i uboga w wodę, nadająca się do odlewów w formach gipsowych.

Przyczyny plastyczności. Plastyczność jest wynikiem: 1/ bardzo drobnego ziarna składników gliny, 2/ struktury blaszkowej ziarenek. Pewną rolę odgrywać mogą również domieszki koloidalnych uwodnionych tlenków  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Między bardzo drobnymi i posiadającymi kształt blaszek ziarenkami gliny tworzą się po zarobieniu wodą meniski, które spajają je ze sobą w podobny sposób, jak dwie płytki szklane zwilżone wodą i złożone powierzchniami. Siły napięcia powierzchniowego łączą całą masę i nadają jej plastyczność; ziarna mogą zmieniać wzajemne położenie, nie tracąc kontaktu

ze sobą; rolę czynnika spajającego spełnia błona utworzona dzięki siłom powierzchniowym. Rola koloidalnych wodorotlenków polega na tworzeniu żelu i pęcznieniu po zetknięciu się z wodą, podobnie jak się to dzieje z mąką zarobioną do wyrobu ciasta.

**S k u r c z p r z y w y s y c h a n i u i w y p a l a n i u .** Ciasto ukształtowane i suszone kurczy się podczas wysychania. Przyczyną tego jest parowanie wody zawartej między ziarnami i wzajemne zbliżanie się ich ku sobie pod działaniem sił kapilarnych. Skurcz ten dochodzi do 20% w wymiarach liniowych dla glin bardzo drobnoziarnistych. Przy wypalaniu kurczenie się postępuje dalej, co nie jest dobrze wyjaśnione; jest ono wyraźne w temperaturach o wiele niższych od temperatury mięknięcia, a zatem nie pochodzi od stapiania się pojedynczych ziarn ze sobą. Zjawisko skurczu gliny jest czynnikiem utrudniającym pracę, gdyż powoduje pękanie i deformację wyrobów. Aby temu zapobiec, należy dodawać do gliny ciał nie zmieniających objętości przy wysychaniu, t.zw. **ś r o d k ó w s c h u d z a j ą c y c h**. Ziarna środków schudzających tworzą szkielec, który zapobiega zmianie objętości i spojony jest cząsteczkami gliny.

**P o r o w a t o ś ć p o w y s c h n i ę c i u i w y p a l e n i u .** Podczas wysychania i wypalania uchodzi woda, pozostawiając po sobie pory wypełnione powietrzem. Stosunek objętości zajętej przez pory do całkowitej objętości zależy od fazy procesu i temperatury końcowej i tak np. w 15° wynosi ok. 16%, w 600° wzrasta do 34%, co odpowiada wydzieleniu wody z kaolinu, po czym maleje odwrotnie proporcjonalnie do skurczu, osiągając w 1400° 5%. Jeśli skorupa ogrzana jest do tak wysokiej temperatury, że zaczyna się stapać, to pory zalewają się i porowatość dąży do 0% /porcelana, kamionka/, jeśli punkt ten nie jest osiągnięty, to skorupa pozostaje porowata i w przeciwieństwie do poprzedniej jest przenikliwa dla cieczy i gazów /fajans/. Oprócz temperatury gra w tym wypadku dużą rolę obecność domieszek obniżających temperaturę stapiania się ziarn, nazywamy je **t o p n i k a m i**.

W wyrobach o skorupie porowatej porowatość zależy od ilości wody w cieście. Im ciasto jest bardziej

wodniste, tym porowatość większa. Zwiększenie ilości środków schudzających również zwiększa porowatość.

Oznaczanie porowatości polega na zważeniu ilości wody wchłoniętej przez skorupę /do 30%/.

**M a t e r i a ł y s c h u d z a j ą c e .** Materiały schudzające nie powinny działać jako topniki; najlepiej nadaje się sproszkowana, raz już wypalona glina, do wyrobów ogniotrwałych nadaje się dobrze grafit i koks, poza tym piasek i kwarcyt; ten ostatni tam, gdzie zależy na czystości białej barwy i nieobecności żelaza. Stosowanie kwarou do schudzania gliny ma znaczenie wyjątkowe, gdyż w wysokich temperaturach staje się on odmianą nietrwałą i przechodzi w trydymit; jednocześnie zmienia się jego gęstość z 2,6 /kwarc/ na 2,3 /trydymit/, co jest równoznaczne ze zwiększeniem objętości środka schudzającego. Przy odpowiednio dobranej ilości  $\text{SiO}_2$  i temperaturze wypalania można otrzymać wyroby bez skurczu wymiarów, a nawet w pewnym stopniu, rozszerzone. Jeśli temperatura jest tak wysoka, że  $\text{SiO}_2$  przechodzi w stan bezkształtny /ciekły/, jak to ma miejsce przy wyrobie porcelany, wówczas gęstość zmniejsza się do 2,2 i opisane zjawisko występuje jeszcze bardziej wyraźnie.

**T o p n i k i .** W charakterze topników używa się najczęściej skalenia; słabsze działanie ma kwarc względnie piasek.

Prócz powyższych substancyj używa się bardzo często:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{PO}_4/2$ , a do polewy:  $\text{PbO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{SnO}_2$ .

### Produkty.

**W ł a s n o ś c i w y r o b ó w z g l i n y .**

Wyroby z gliny dzielimy na dwie grupy niezbyt ostro odgraniczone od siebie:

- 1/ Wyroby ze skorupą porowatą,
- 2/ " " " zeszkłąną.

Pierwsze z nich wypalane są w temperaturach o tyle niskich, że składniki gliny nie uległy stopieniu, wskutek czego pory są otwarte i przenikliwe dla cieczy i gazów. Przełom skorupy jest ziemisty. brudzi się łatwo i daje się rysować przez stal. Jeśli chodzi o nadanie tym wyrobom nieprzenikliwości dla cieczy i gazów, oraz gładkiej powierzchni, to należy je pokryć niskotopliwym szkliwem złożonym np. z mieszaniny kaolinu i  $B_2O_3$  lub  $PbO$ . Szkliwo musi mieć taki sam współczynnik rozszerzalności, jak wyrób który pokrywa, w przeciwnym razie będzie od niego odpryskiwało przy zmianie temperatury. Poza tym wymagana jest odporność na działanie czynników chemicznych, np. słabych kwasów, które w naczyniach gospodarstwa domowego mogły by przeprowadzać ołów do roztworu, powodując zatrucie.

Wyroby ze skorupą zeszkloną są nieprzenikliwe dla gazów i cieczy z powodu zalania porów przez stopione składniki gliny. Osiąga się to przez wypalanie w wyższej temperaturze i z domieszką topników. Przełom skorupy jest gładki, brudzi się trudno i nie rysuje przez stal; jeśli użyte były czyste materiały, to jest również przeświecający. Pokrywanie szkliwem jest zbyteczne, jednak stosuje się ogólnie dla nadania większej gładkości i połysku, czasem także dla nadania zabarwienia.

Do pierwszej grupy należą wyroby garncarskie, cegły, dachówki, dreny, płytki ceramiczne, sztajngut oraz fajans, do drugiej grupy: kamionka i porcelana. Przejściowe stanowisko zajmuje t.zw. półporcelana, czyli twardy fajans, którego własności są zbliżone do własności porcelany, jednakże pory nie są zatopione całkowicie.

Z a b a r w i e n i e w y r o b ó w z g l i n y zależy w pierwszym rzędzie od stopnia czystości użytych materiałów. Gliny czyste, zbliżone do kaolinu, używane są do wyrobów szlachetniejszych: porcelany, fajansu, cegieł ogniotrwałych; gliny z zawartością  $Fe_2O_3$  dają skorupę zabarwioną na czerwono lub sinawo, zależnie od charakteru atmosfery w piecu. Atmosfera utleniająca daje barwę czerwonawą, redukująca sinawą /od związków  $Fe^{II}$ /. Nieładne zabarwienie wyrobów ze zwykłej gliny maskuje się przez pokrywanie ich szkliwem silnie zabarwionym np. przy pomocy tlenków metali

licznych. Jeśli chodzi o czysto białą barwę, należy dobrać wszystkie używane surowce w stanie bardzo czystym i wypalać w odpowiedniej atmosferze.

**M a l o w a n i e** wyrobów z gliny wymaga stosowania farb mineralnych i ogniotrwałych, gdyż odbywa się wyłącznie przed wypalaniem. Odróżnić można dwa zasadnicze sposoby malowania: 1/ na skorupie przed nałożeniem szkliwa, po czym następuje wypalenie w temperaturze, w której szkliwo się topi, 2/ Malowanie na szkliwie wypalonym i powtórne wypalenie w stosunkowo niskiej temperaturze do stopienia farby. Niewiele farb nadaje się do malowania pod szkliwem, gdyż wytrzymać one muszą następujące potem wypalenie w wysokiej temperaturze, zato trwałość rysunku jest bardzo znaczna. Wybór farb do malowania na szkliwie jest większy i malowanie łatwiejsze, gdyż barwa podczas wypalania ulega bardzo niewielkim zmianom, w przeciwieństwie do sposobu pierwszego. Z farb podszkliwnych wymienić można: tlenek kobaltu /niebieski/, chromu /zielony/, uranu /czarny/, metaliczne złoto, platynę, wanad etc. Farby naszkliwne są to zwykle roztwory tlenków barwiących w szklach ołowianych i borowych. Farby nakłada się ręcznie lub w postaci kalki; stosuje się również drukowanie i szablony. Wypalanie odbywa się w muflach, przy czym rodzaj atmosfery i wysokość temperatury grają w tym wypadku rolę pierwszorzędą. Malowanie wyrobów ceramicznych jest techniką trudną.

**W y t r z y m a ł o ś ć m e c h a n i c z n a** wyrobów glinianych gra szczególnie dużą rolę w materiałach budowlanych, np. ceglach. Zmienia się ona w szerokich granicach zależnie od rodzaju gliny, domieszki ciał schudzających i stopnia wypalenia. Silnie wypalane gliny /porcelana/ mają wytrzymałość znaczną, tego samego rzędu co szkła, słabo wypalone są wielokrotnie mniej wytrzymałe.

**W y t r z y m a ł o ś ć n a z m i a n y t e m p e r a t u r y** zależy od rozszerzalności termicznej skorupy, Rozszerzalność ta jest funkcją temperatury: w pewnych określonych punktach zmienia się skokowo, co stoi w związku z przechodzeniem jednych odmian  $\text{SiO}_2$  w drugie i towarzyszącą temu zmianę objętości. Charakter rozszerzalności termicznej skorupy gli-

nianej jest odwrotny do rozszerzalności szkiele: ze wzrostem temperatury rozszerzalność szkła wzrasta, rozszerzalność skorupy glinianej maleje. Fakt ten jest przyczyną wielkich trudności w dobraniu szklawa, które by nie pękało i nie odpryskiwało od skorupy po jej oziębieniu. Przypomina to zachowanie się szkła szybko studzonego /por. str.530 /; w jednym i w drugim wypadku warstwa powierzchniowa znajduje się pod działaniem naprężeń, które wywołują jej rozprysnięcie się w razie uszkodzenia.

Rozszerzalność termiczna ma również wielkie znaczenie, jeśli chodzi o wybór materiału poddanego działaniu wysokich temperatur, jak np. cegieł do budowy sklepień pieców. Czysty kaolin daje po wypaleniu materiał zwany szamotą, który kurczy się przy podwyższaniu temperatury, dlatego na sklepienia pieców używa się cegieł bogatych w krzemionkę, które rozszerzają się w tych warunkach /przejście kwarcu w trydymit /.

Ogniotrwałość wyrobów ceramicznych jest czynnikiem decydującym, jeśli chodzi o budowę pieców, mufl, donic i t.p. przedmiotów pracujących w bardzo wysokiej temperaturze. Skorupa gliniana nie posiada wyraźnej temperatury topliwości, lecz mięknie powoli i traci wytrzymałość po przekroczeniu t.zw. temperatury mięknięcia. Temperaturę mięknięcia określa się doświadczalnie przy pomocy stożków Seger'a tj. stożków o wysokości kilku centymetrów, uformowanych z kaolinu zawierającego zmienne ilości topników, lub  $Al_2O_3$ . Komplet takich stożków opatrzony numerami od 022 /6000/ do 42 /20000/ pozwala mierzyć temperaturę mięknięcia skorupy glinianej przez wspólne wstawienie do pieca na płytce glinianej wraz ze stożkiem uformowanym z badanego materiału. Stożek uważa się za zmięczony, gdy wierzchołek jego dotknie podstawki. Na temperaturę mięknięcia stożka ma wpływ szybkość wypalania, dlatego pomiar temperatury dokonany w powyżej opisany sposób nie jest dokładny. Czysty kaolin mięknie około 1770° /stożek N.35/, dodatek  $Al_2O_3$  podwyższa jego ogniotrwałość aż do 2000°, co odpowiada 100%  $Al_2O_3$ ; dodatek kwarcu, a w silniejszym stopniu skalenia obniża ogniotrwałość. Tlenki metaliczne mają podobny wpływ, przy czym działanie ich jest w przybliżeniu proporcjo-

nalne do stężenia molowego, o ile glina zawiera mało topników. Przy większej ilości i różnorodności topników prawidłowość znika zupełnie. Sposób badania ogniotrwałości podaje norma P.K.N - C - 1601-

**O d p o r n o ś ć   n a   d z i a ł a n i e**  
**c z y n n i k ó w   c h e m i c z n y c h .** Wyroby z gliny są w bardzo znacznym stopniu odporne na działanie wody, kwasów, zasad, chloru, podobnie do szkła, dzięki czemu znajdują liczne zastosowania w laboratoriach i w przemyśle /parownice, tygle, turylle i t. p./, wytrzymałość na działanie kwasów podwyższa się przez zwiększenie zawartości  $\text{SiO}_2$ , na działanie zasad odporniejsze są materiały bogate w  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{MgO}$ . To samo odnosi się do cegieł służących jako wyprawa pieców. Jeśli materiał przerabiany w piecu, lub jego pary mają charakter kwaśny, to odporniejsze i trwalsze będą cegły "kwaśne" i na odwrót, do materiałów o charakterze zasadowym nadają się cegły "zasadowe". Celowym wyjątkiem od tej reguły jest proces świeżenia żelaza metodą Thomas'a, w którym zasadowe wyłożenie konwertora bierze udział w reakcji odciągając  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

### Piece do wypalania.

Najprymitywniejsze są piece polne typu mielerzy: cegły pokrywa się gliną i spala paliwo w kanale pozostawionym w środku.

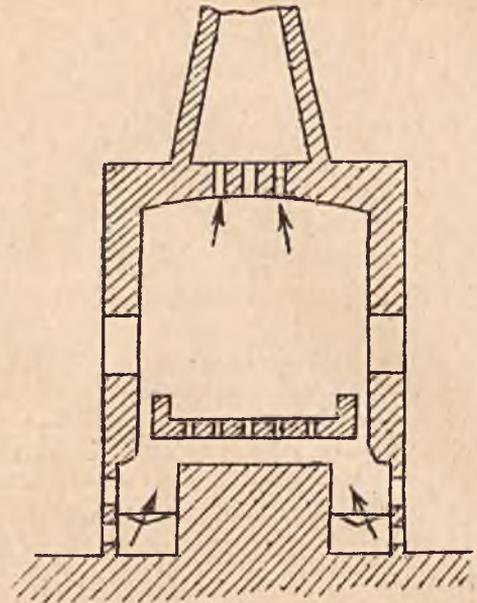
**P i e c e   p ł o m i e n n e   o   d z i a ł a n i u   p e r i o d y c z n y m :** kilka typów przedstawia rysunki: rysunek 304 przedstawia piec z płomieniem podnoszącym się; rysunek 305: piec z płomieniem opadającym; rysunek 306: piec kasselski z płomieniem niemal poziomym.

Piece o działaniu periodycznym mają wadę małego wyzyskania paliwa, ściany ich stygną przy wyładowywaniu. Stosuje się do nich paliwo stałe, węgiel lub drzewo.

**P i e c   m u f l o w e** stosuje się wtedy, gdy wyroby trzeba starannie chronić od działania gazów redukujących i pyłu, a więc do porcelany malowanej.

## Piece o działaniu ciągłym.

Piec Hoffmann'a z paliwem stałym stosuje się do wypalania cegieł.

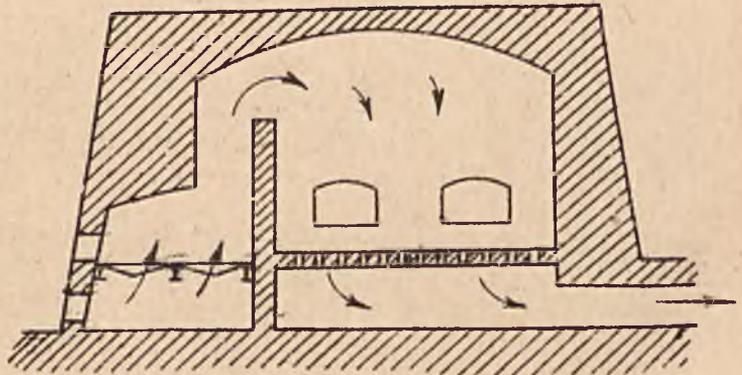


Rys. 304.

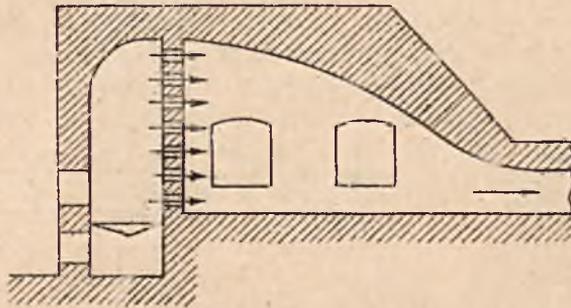
Piec Mendheim'a /Rys.307/ składa się z szeregu komór połączonych ze sobą kanałami do gazów. Do każdej można skierować przy pomocy kłap wlot powietrza i gazów oraz wylot do komina.

Zawsze wlot powietrza następuje do jednej tylko komory, a wylot gazów do komina też z jednej. Gazy płyną pierścieniowo, jak w piecu Hoffmann'a; zasada działania jest ta sama, tylko że mamy tu oddzielne komory zamiast kanału, oraz zasilanie paliwem gazowym z generatora.

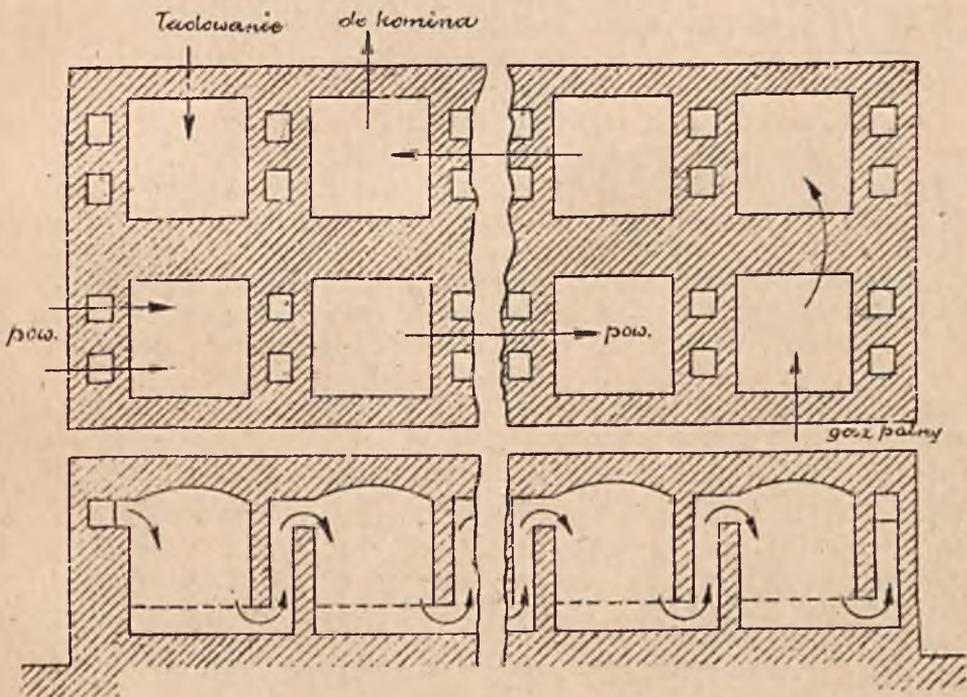
Regeneracja odbywa się jak w piecu Hoffmann'a, wyżyskanie ciepła jest dobre. Gazy są czyste, temperatura wysoka; piec nadaje się do wypalania porcelany.



Rys. 305.



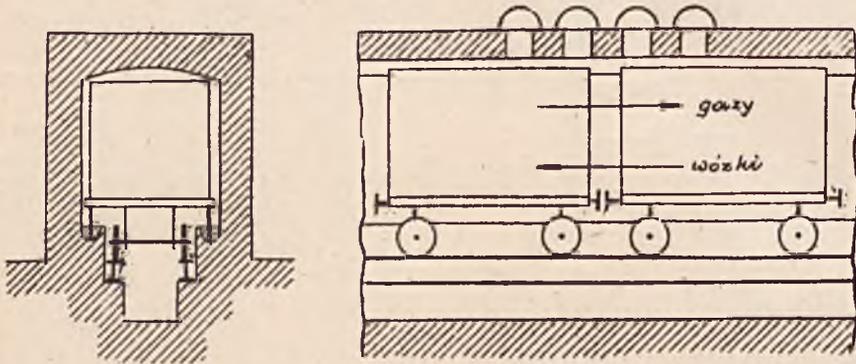
Rys. 306.



Rys. 307.

P i e c t u n e l o w y /Rys.308/. Szereg wózków posuwa się powoli w piecu, zbudowanym w postaci tu-

nelu. U dołu są one uszczelnione piaskiem, więc płomień nie dostaje się do części nieczynnej, co przyczynia się do większej trwałości wózków. Paliwo stałe zarzuca się z góry przez otwory. Palenisko znajduje się stale w jednym miejscu, natomiast posuwa się materiał wypalany; ściany nie stygną i wyzyskanie ciepła jest



Rys. 308.

lepsze niż w piecach periodycznych. Tunels buduje się długie, kilkudziesięciometrowe; gazy dążą w przeciwnym kierunku do materiału, osuszają go na początku pieca a oziębiają na końcu. System regeneracji ciepła działa tutaj analogicznie, jak w piecu Hoffmann'a. Piece tunelowe służą głównie do wypalania cegieł.

#### Wyroby ze skorupą niezeszkloną.

Cegły i dachówki, dreny są wyrobami z gorszych glin, wypalonymi słabo /około 1000°. Gлина nie może zawierać ponad 30%  $\text{CaCO}_3$ , zwłaszcza w większych skupieniach, szkodliwy jest gips i piryt. Wyroby te wypala się w piecach Hoffmannowskich, gatunki specjalne w piecach opalanych gazem, formuje się je maszynowo. Formaty są znormalizowane. Cegły muszą mieć określoną wytrzymałość na ściskanie /150  $\text{kg/cm}^2$ /.

Klinkier jest cegłą wypaloną do spiecznienia, jest znacznie wytrzymałszy od cegły zwykłej /350  $\text{kg/cm}^2$ /, używa się na fundamenty, bruki etc.; polewę przygotowuje się ze związków ołowiu i gliny.

C e g ł y o g n i o t r w a ł e s z a m o t o w e produkuje się z gliny czystej, o składzie bliskim składowi kaolinu, bez dodatku topników. Temperatura mięknięcia wynosi około 1700<sup>o</sup>, dodatek boksytu podnosi ją ponad 1800<sup>o</sup>. Grubość ziarn gliny ma wpływ na wytrzymałość na zmiany temperatury, jako środek schudzający najlepsza jest mielona szamota: zwiększa ona wytrzymałość na nagłe zmiany temperatury. Cegła szamotowa kurczy się w ogniu i dlatego nie nadaje się na sklepienia pieców, o czym była już wyżej mowa.

C e g ł y b o k s y t o w e o bardzo wysokiej temperaturze mięknięcia zawierają do 60%  $Al_2O_3$ , ale znacznie kurczą się w ogniu. Należą tutaj: dynamitcn, elund, etc. Stosują się do wykładania najgorętszych pasów, np. pieców wielkich i cementowych.

C e g ł y k w a r c y t o w e w przeciwstawieniu do szamotowych i boksytowych są kwaśne, zawierają do 96%  $SiO_2$ , reszta składa się z  $CaO$  lub  $Al_2O_3$  /cegły dynasowe/. Są one mniej odporne na działanie zmian temperatury od szamoty, ale nie kurczą się w ogniu, a rozszerzają z powodu przemiany kwarcu w trydymit. Nadają się na sklepienia pieców.

C e g ł y m a g n e z y t o w e i d o l o m i t o w e, zasadowe, stosują się do wykładania konwertorów w procesie Thomasowskim, zawierają spieczony tlenek magnezu.

C e g ł y w ę g l o w e składają się z gliny schudzonej grafitem, lub z proszku koksowego sprasowanego ze smolą i wypalonego do spieczenia. Stosują się do wykładania garu wielkiego pieca, do topienia metali, etc.

W y r o b y g a r n c a r s k i e formuje się z mieszaniny gliny i piasku na kółku garncarskim i wypala w niskiej temperaturze. Dla uczynienia ich nieprzenikliwymi dla wody pokrywa się je szkliwem z gliny, glejty i piasku. Duża zawartość  $PbO$  powoduje łatwość topliwość szkliwa. Ołów nie powinien przechodzić do roztworu przez gotowanie ze słabymi kwasami, np. zawarty mi w potrawach /względ higieniczny/.

Do tej samej grupy zalicza się terrakoty, często barwione domieszkami, majoliki malowane i pokryte szkliwem służące do wyrobu ozdób i figurek, kafle pokryte polewą białą lub barwną, etc.

Fajans jest szlachetniejszym wyrobem nieszklnym z polewą, zastępować może porcelanę. Jako surowiec służy mieszanina następująca :

kaolinitu	33,3
kwarcu	33,3
wapienia	33,3

Materiały zmielone i zmieszane ze sobą i z wodą formuje się na kółku, lub przez odlewanie mułu do form gipsowych. Wypala się w muflach około 1000-1100°, potem się maluje, pokrywa mułem z mieszanin  $PbO$ ,  $CaCO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $SnO_2$ ,  $B_2O_3$  etc., wypala się jeszcze raz około 900°, przy czym polewa się topi. Przełom jest ziemisty, ale prawie biały; rysuje się od stali i łatwo się brudzi. Fajans stosuje się do wyrobu naczyń, kafli, misek etc. Należą tu t.zw. wyroby sztajngutowe, wypalane dwa razy, polewane polewą, zmaconą przez  $SnO_2$ , która nadaje wygląd bardziej biały, lub ciemno-brunatną, zawierającą  $MnO_2$  i  $Pb_3O_4$  /umywalnie, garnki i t.p./.

Fajans twardy / półporcelana / różni się składem od zwykłego; posiada zamiast  $CaCO_3$  szkła. Mieszanina surowców ma skład następujący: 3

kaolinitu	45
kwarcu	45
skaleni	10

Wypala się w 1200°, po czym poraz drugi ze szkliwem w 950°. Polewa nie jest konieczna, bo twardy fajans jest mało porowaty i prawie zeszklny; jest on przejściem do porcelany. Skład polewy podobny jest do składu szkła okłowiawego, lub też do szkła krzemionkowo-borowego bez zawartości okłowiu.

Z powodu znacznie mniejszej ilości braków i niższej temperatury wypalania fajans jest o wiele tańszy od porcelany, którą zastępuje w wielu wypadkach, a w

szczegółności jako materiał do wyrobu naczyń gospodarstwa domowego.

Wyroby ze skorupą zeszkloną.

**K a m i o n k a** jest ordynarnym wyrobem tej kategorii. Bierze się do niej glinę nieczystą i wypala do zeszklenia /1200-1300°. Przełom jest szklisty, nieprzeświecający, najczęściej zabarwiony, nie jest porowaty. Ziarna materiału rozpuszczają się niecałkowicie. Twardość jest duża, dźwięk ładny, stal kamionki nie rysuje. Często pokrywa się ją szkliwem, np. z NaCl, która w temperaturze pieca dysocjuje wobec pary wodnej na HCl i NaOH, ten ostatni wytwarza szkliwo. Kamionka jest odporna na działanie wszelkich kwasów i chloru i ma zastosowanie do wyrobu naczyń, jak: turylli, węzownic do kondensacji HNO<sub>3</sub>, elektrolizerów etc. Czysta, biała kamionka wytwarza się z glin ogniotrwałych z domieszką topników /skaleni/.

**P o r c e l a n a** jest najszlachetniejszym wyrobem z kaolinu. Znana jest od bardzo dawna, np. w Chinach. Odróżnia się porcelanę twardą i miękką: twarda zawiera mniej topników /skaleni, SiO<sub>2</sub>/ i składa się głównie z kaolinu; miękka zawiera więcej topników i jest bardziej zeszklona. Porcelana może być polewana, lub nie. Jest zupełnie jednorodna, wszystkie pory są zalane, posiada białą barwę i jest twardsza od stali oraz bardzo odporna na wysoką temperaturę i działania chemikalii.

**S u r o w c e:** 1/ Kaolin, 2/ Kwarc, 3/ Skaleń, niekiedy CaCO<sub>2</sub>, czysty, mika i tłuczone odpadki porcelany. Stosunek składników zmienia się, zależnie od rodzaju porcelany, np.:

Kaolin Skaleń Kwarc Wapno Mika t° wypal.

Porcelaną twardą z Sévres:	60	16	17	7	-	1400°
Porcelana miękka:	35	40	25	-	-	1280°
Porcelana chińska/miękka/:	25	25	25	-	25	1280°

Działanie topnikowe skalenia jest silniejsze niż krzemionki.

S z k l i w o składa się z tych samych surowców, ale z przewagą topników, z dodatkami  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  etc.

Następujące zestawienie daje pojęcie o składzie szkliwa używanego do porcelany twardej i miękkiej:

Do porcelany twardej :  $10 \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,7 \text{CaO} + 0,3 \text{K}_2\text{O}$

" "           miękkiej:  $4 \text{SiO}_2 + 0,5 \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,7 \text{CaO} + 0,3 \text{K}_2\text{O}$

Oprócz szkliwa połyskującego i gładkiego stosuje się czasem szkliwo krystaliczne, składające się ze szkła łatwo ulegającego odeszkleniu podczas studzenia. Nadają się do tego celu szkła krzemionkowo-cynkowe, a także zawierające tytan i lit.

Szkliwo powinno topić się łatwiej od porcelany, mieć ten sam współczynnik rozszerzalności co i ona, aby przy stygnięciu nie odpryskiwało, być twardsze od stali i przeświecać jak porcelana. Bardzo ważnym warunkiem jest czysta biała barwa, gładkość i nieobecność plam, kropek etc., dlatego wypalanie musi się odbywać w muflach.

P r z y g o t o w a n i e s u r o w c ó w: Kao-  
lin przez pławienie wodą pozbawia się domieszek skały, z której powstał, kwarc i skałen rozdrabnia się przez ogrzanie i gwałtowne ochłodzenie, po czym miele się w młynach kulowych. Mieszanie zarabia się wodą na papkę, odsącza mokrą masę i zostawia do "przefermentowania" na kilka miesięcy; nabiera ona wtedy lepszej plastyczności. Masę, która jest mało plastyczna, formuje się na kole garncarskim, lub odciska, albo odlewa w formach z gipsu wchłaniających wodę. Odlewanie ułatwia się przez dodanie nieco  $\text{NaOH}$ /p.str.539/, po czym wyroby się suszy.

W y p a l a n i e . Naprzód wypala się około  $900^\circ$  a potem po pokryciu szkliwem drugi raz około  $1400-1500^\circ$  / $1200-1300^\circ$  dla porcelany miękkiej /. Przed szkleniem maluje się często farbami mineralnymi.

Bliższe szczegóły na ten temat znajdują się na str. 543. Częściej jednak stosuje się farby na szklivię i wówczas wypala się jeszcze jeden raz lub kilka razy aż do stopienia się farby z polewą.

Do wypalania porcelany używa się pieców muflowych, lub ogrzewanych gazem generatorowym z zastosowaniem regeneracji ciepła. Wyroby ustawia się w kapslach z gliny ogniotrwałej na podkładkach porcelanowych, które mają ten sam współczynnik rozszerzalności, co porcelana. W miejscach zetknięcia się naczyń porcelanowych z podstawką nie może się znajdować szklivo, gdyż spowodowałoby przytopienie się naczynia do podstawki. Dlatego miejsca te posiadają zawsze szklivo starte, co jest cechą charakterystyczną porcelany. Skurcz porcelany podczas wypalania dochodzi do 15% liniowo; ponieważ skorupa ulega zmięczeniu i częściowemu stopieniu w najwyższej temperaturze wypalania, więc wyroby porcelanowe deformują się łatwo i należy zachowywać względem nich wiele środków ostrożności, np. często stosuje się podpórki odciążające subtelniejsze części wypalanego przedmiotu. Dużą rolę gra w tym wypadku równomierność nacisku przy formowaniu; małe uchybienia ujawniają się podczas wypalania w postaci skrzywień i pęknięć. Wypalanie porcelany jest procesem, który daje duży procent braków i to przyczynia się do wysokiej jej ceny. Braki te polegają na deformacji, pękaniu oraz zaplamieniu wyrobów. Atmosfera w piecu musi być redukująca, gdyż przeciwdziałała to zabarwieniu porcelany. Podczas wypalania powstaje w najwyższych temperaturach w masie porcelanowej sylimanit:  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ , którego kryształy są widoczne po oziębieniu i stanowią cechę charakterystyczną porcelany, zwłaszcza twardej.

Zastosowania porcelany. Z powodu odporności na działanie czynników chemicznych używa się porcelanę do wyrobu naczyń laboratoryjnych. W przemyśle jest ona zastąpiona przez równie odporną, lecz tańszą kamionkę. Poza tym stosuje się do fabrykacji izolatorów elektrycznych, gdyż jest dobrym dielektrykiem, a nie posiada wad szkła /p.str. 528/. Pewne zastosowanie techniczne posiada porcelana bez szkliva, której używa się np. na pierścienie Raschig a do wypełniania wież. Do podobnych celów używają się kulki porcelanowe /kulki Guttman a/.

Poza zastosowaniami technicznymi istnieją zastosowania artystyczne, oraz do wyrobu naczyń użytku codziennego jak filiżanek, talerzy i t.p. Stosuje się tutaj najczęściej porcelanę malowaną i pokrytą szkliwem, pewne zastosowanie do celów artystycznych ma również porcelana niepolewana /biskwit/.

K o n i e c .

E R R A T A .

<u>Str.</u>	<u>Wiersz</u>	<u>Zamiast</u>	<u>Powinno być</u>
3	15 od dożu	zależność	zależność
6	10 " góry	obserwacie	obserwacje
6	19 " "	wiadomościach	wiadomości
7	7 " "	Feureungsanlagen	Feuerungsanla- gen
11	12 " "	tablica str.13	tablica str.12
11	15 " "	przemysłów	przemysłowych
13	16 " "	zmianę	zamianie
15	517 " "	spalenia	spalania
15	5 " dożu	$=CO+2H_2O+8N_2$	$=CO_2+2H_2O+8N_2$
18	13 " "	wiąże się z wodą	wiąże się z wc- dorem na wodę
24	6 " góry	$p_v=RT=1,988.273$	$p_v=RT=$ $=1,988.10^3.273$
25	10 " "	spsób	sposób
27	1 " "	Opuszczono kawałek tekstu: ... analizy nie jest możliwe w ogólnym wypadku, gdyż paliwo to składa się z mieszaniny zazwyczaj wielkiej ilości składników, które nie sposób rozdzielić na indywi- dualne związki chemiczne. Można co prawda oznaczyć skład elemen- tarny metodami analizy organicz- nej, przez spalanie w piecu Lie- big a, jednak pozostają nieznane ciepła tworzenia się związków składających się na paliwo, oraz ich stosunek ilościowy.	

Oznaczanie wartości opako-

wej paliwa stałego na podstawie

analizy.

28      5 od dożu       $CO \rightleftharpoons CO + \frac{1}{2}O_2 \dots$        $CO_2 \rightleftharpoons CO + \frac{1}{2}O_2 \dots$

<u>Str.</u>	<u>Wiersz</u>	<u>Zamiast</u>	<u>Powinno być</u>
32	3 od góry	otrzymania	otrzymywania
45	10 " "	powietrza,	powietrza
45	10 " dożu	doprowadzoną	wtórne go,
51	1 " góry	5387,3	odprowadzoną
		<u>7000</u>	<u>5783,3</u>
56	14 " dożu	suszeniu	7500
57	1 " "	usunąć	wysuszeniu
59	7 " góry	węgiel brunatny	usunąć
			węgiel czeski, w Polsce występuje węgiel brunatny...
60	10 " "	Pictet/	/Pictet/
64	15 " "	końcach	końca
65	2 " "	doprowadzenie	odprowadzenie
77	2 " "	znaczenie	znacznie
78	13 " "	naturalnej w obu wypadkach,...	naturalnej. W obu wypadkach...
84	7 " "	otrzymywanego	otrzymanego
87	4 " dożu	transportowanie	transportowanie
			wanie koksu
92	11 " "	do głównego	od głównego
102	17 " góry	do komór,	do komór z góry,
108	11 " "	kompensująca się z rozkładu	kompensująca się jednocześnie wzrastaniem procentu wodoru, pochodzącego z rozkładu
118	5 " "	ponad mostem	ponad rusztem
118	15 " "	Linde-Fränkla	Linde-Fränkla
120	3 " "	61,5gr/m <sup>3</sup> benzolu	61,5 gr benzolu na m <sup>3</sup>
141	8 " "	fosforatów	fosforanów
141	16 " dożu	nawotową	nawozową
145	9 " góry	rys.34	/rys.34/

<u>Str.</u>	<u>Wiersz</u>	<u>Zamiast</u>	<u>Powinno być</u>
147	4 od góry	kwasy	kwas
149	8 " dołu	"Fevrox"	"Ferrox"
150	18 " góry	2 fazach	3 fazach
151	10 " dołu	CaSO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>
151	7 " "	obniżały	obniżało
154	17 " "	pomocnych środków	pewnych środków flotacyjnych.
155	13 " "	źle zwilżonej	źle zwilżalnej
155	4 " "	P <sub>h</sub>	P <sub>H</sub>
156	2 " góry	Dow'a	Dorr'a
161	7 " dołu	wewnątrz piętra.	wewnątrz pustej, na którym osadzone są grabie po 2 dla każdego piętra.
163	2 " góry	wprowadzenie	doprowadzenie
172	12 " dołu	Pierran	Pierron
172	8 " "	zmieszanie	mieszanie
183	7 " "	/nadmiar O <sub>2</sub>	/nadmiar O <sub>2</sub> /
185	12 " "	=3H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 2NO	=3H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +2NO
192	1 " "	przepuszczal-	przepuszczal- ność
197	19 " góry	niechętnie stosowane	niechętnie są stosowane
197	1 " dołu	zamknięcie, spala się	zamknięcie. Gdy piec i wieża Glovera ogrzeją się normalnie, spala się...
199	18 " "	tlenkiem	tlenkami
200	7 i 9 " "	stężenia	stężania
206	1 " góry	Zasilanie	Zasilanie
207	4 " "	wieżowy	wieżowo
209	11 " dołu	2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O+2N <sub>2</sub>	2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +2H <sub>2</sub> O+2N <sub>2</sub>
222	7 " góry	odpływ	dopływ
222	1 " dołu	HN <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>
223	16 " góry	AS <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	As <sub>3</sub> O <sub>6</sub>
225	1 " "	wykreślić cały	
225	10 " "	V <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
235	7 " dołu	Wprowadzanie	Wprowadzenie
239	8 " "	tak zwanym	tak zwany
244	7 " góry	zawiera	znajduje

<u>Str.</u>	<u>Wiersz</u>	<u>Zamiast</u>	<u>Powinno być</u>
247	2 od dołu	przechowanie	przechowywanego
255	19 " góry	<u>krylitu</u>	<u>kryolitu</u>
257	8 " "	kotliny: i B	kotlina: A i B
261	14 " dołu	$2CaS+H_2O=$	$2CaS+2H_2O=$
262	9 " "	strącenie się	strącanie się
267	1 " góry	sączenia dzisiaj	sączenia są dzi- siał
271	3 " dołu	CO przez CuO	CO nad CuO
273	15 " "	powietrze	azot
273	14 " "	zimne gazy: O <sub>2</sub> i N <sub>2</sub>	powietrze i zimny O <sub>2</sub>
273	7 " "	schodzi	uchodzi
273	5 " "	może	moga
276	12 " "	reakcji,	reakcji
277	5 " góry	wobec	i wobec
278	5 " "	$Na + 3H_2$	$N_2 + 3H_2$
278	718 " "	Kcal	cal
303	6 " "	30	3,0
303	8 " dołu	gotową mieszankę	gotową mieszan- ką
309	5 " "	25% NH <sub>3</sub> /.	25% NH <sub>3</sub> /.3/
316	6 " góry	/NH <sub>4</sub> /2SO <sub>4</sub> /	/NH <sub>4</sub> /2SO <sub>4</sub>
317	12 " dołu	Ca = N - C = N	Ca = N - C ≡ N
320	12 " góry	Svedeberga	Svederberga
320	13 " "	usuwane	wsuwane
323	13 " dołu	cytrynianem i	cytrynianem żelazawym i
323	9 " "	<u>Metoda</u>	<u>Metody</u>
341	17 " góry	zaś	zaś wobec
345	1 " dołu	początkowo	początkowy
351	16 " "	tym	tam
354	11 " góry	oziębiane	oziębione
364	20 " dołu	około 5°	do około 5°
384	1 " "	/produkt uboczny/ /brak 1 wiersza/	/produkt ubo- czny/. Pozos- tałość miele się na mączkę odklejoną, roz- puszczal- CaH <sub>4</sub> /PO <sub>3</sub> /2
386	4 " góry	CaH <sub>4</sub> /PO <sub>3</sub> /3	CaH <sub>4</sub> /PO <sub>3</sub> /2



## S p i s   r z e c z y .

	Str.
<u>Wstęp</u>	3
<u>Technologia paliwa</u>	8
U w a g i   w s t ę p n e: potrzeba energii w technice, źródła energii, wyzyskanie źródeł energii, przemiany różnych rodzajów energii, przeliczanie jednostek energii, ilości energii zużywanej przez technikę	8-11
Z a s a d y   o t r z y m y w a n i a   e - n e r g i i   c i e p l n e j   z   e n e r - g i i   c h e m i c z n e j:	12
Proces spalania . . . . .	12
Paliwa techniczne . . . . .	13
Inne sposoby otrzymywania energii cieplnej	.13
Zasady badania procesów spalania: najważniejsze w technice reakcje spalania, produkty spalania, skład powietrza, zmiana objętości gazów przy spalaniu, współczynnik nadmiaru powietrza, skład gazów spalinowych . . . . .	13-20
Wielkości charakteryzujące proces spalania:	20
Ilość ciepła dostarczona przez proces spalania . . . . .	20
jednostki, określenie ciepła spalania, określenie wartości opałowej, oznaczenie doświadczalne ciepła spalania, poprawki na zmianę objętości, obliczanie ciepła spalania, ozna-	

czanie wartości opałowej paliwa gazowego na zasadzie analizy, metody analizy paliwa gazowego, obliczenie wartości opałowej paliwa ciekłego na podstawie analizy, oznaczenie wartości opałowej paliwa stałego na podstawie analizy, analiza paliwa stałego, dysocjacja produktów spalania . . 20-31

Temperatura procesów spalania: 31

sposoby utrzymywania wysokich temperatur, przybliżone temperatury panujące w najważniejszych aparatach przemysłu chemicznego, pomiary temperatur wysokich, obliczanie temperatury spalania, straty przez promieniowanie, metoda le Chatelier a . . . 31-39

Ekonomia spalania: 39

koszty paliwa, racjonalne wyzyskanie paliwa, wydajność spalania, źródła strat, bilansy procesów spalania, bilans kotła parowego, plaga dymowa, sposoby usuwania strat przy spalaniu, ogrzewanie gazami odlotowymi, metoda regeneracji, metoda rekuperacji, wzrost wydajności przy stosowaniu regeneracji i rekuperacji. . . . . 39-52

P a l i w o i s p o s o b y j e g o s p a l a n i a : 52

Pochodzenie paliwa i energii w nim zawartej . . . . . 52

Skład paliwa: 54

tablica składu paliw różnego wieku, zawartość azotu, zawartość siarki, zawartość popiołu, zawartość wody . . . . . 54-55

Podział paliwa . . . . . 55

Paliwo stałe naturalne: 56

drzewo, torf, węgiel brunatny, węgiel ka-

	Str.
mienny, przerób węgla kamiennego . . . .	56-66
Paliwo stałe sztuczne:	66
węgiel drzewny, koks, pył węglowy, brykiety . . . . .	67-69
Paleniska do paliwa stałego:	69
ruszty poziome, ruszty pochyłe, ruszty schodkowe, ruszty mechaniczne, paleniska do pyłu węglowego, wybór paleniska, spalanie bezdymne . . . . .	69-74
Paliwo ciekłe, uwagi ogólne . . . . .	74
Paliwo ciekłe naturalne:	74
frakcjonowanie ropy naftowej, krakowanie, uwodornianie ciężkich frakcyj ropy . . .	74-76
Paliwo ciekłe sztuczne:	76
produkty przerobu ropy naftowej i gazu ziemnego: benzyna, nafta, olej gazowy, wyższe frakcje; produkty przerobu smoły węglowej: benzol, oleje smołowe, oleje ze smoły węgla brunatnego . . . . .	76-78
Ciekłe paliwo syntetyczne	78
Spirytus	78
Paleniska do paliwa ciekłego	78
Paliwo gazowe, uwagi ogólne	79
Paliwo gazowe naturalne	80
Paliwo gazowe sztuczne	81
Paliwo gazowe z odgazowania paliwa stałego i ciekłego:	81
gaz z suchej destylacji drzewa; gaz z su-	

chej destylacji węgla w niskich temperaturach; gaz świetlny /węglowy/: skład, wydajność, produkty uboczne i ich wydajność, zastosowanie, aparatura, retorty poziome, pochyle, pionowe, retorty pionowe o ruchu ciągłym, piece komorowe, zamknięcie przewodów gazowych, oczyszczanie gazu od smoły i wody amoniakalnej, od naftalenu, HCN, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, oddzielanie benzolu, mierzenie i zbieranie gazu, zestawienie aparatury; gaz koksowniczy, aparatura koksownicza, piec Otto, piec Koppersa, oczyszczanie gazu koksowniczego; gaz olejowy . . . . . 81-105

Paliwo gazowe ze zgazowania paliwa stałego: 105

gaz powietrzny, gaz mieszany, aparatura do zgazowania paliwa stałego, system Mond'a, gaz wodny, metody otrzymywania gazu wodnego, gaz wodny karburyzowany, gaz wielkopiecowy . . . . . 105-121

Paliwo gazowe syntetyczne: 121

acetylen, wodór . . . . . 121-122

O t r z y m y w a n i e e n e r g i i m e c h a n i c z n e j z e n e r g i i p a l i w a . . . . . 123

W y t w a r z a n i e z i m n a : . . . . . 124

zasada działania maszyn chłodniczych, wybór czynnika, wykorzystanie zimna . . . 124-128

Technologia wody . . . . . 129

W o d y n a t u r a l n e : . . . . . 129

wody opadowe, gruntowe, woda źródłana, rzeczna, jezior, morska, zanieczyszczenia wód naturalnych, analiza wody . . . . . 129-133

W o d a d o z a s i l a n i a k o t ł ó w p a r o w y c h : . . . . . 133

sposoby zapobiegające tworzeniu się kamienia kotłowego: sposoby fizyczne, chemiczne, aparatura . . . . . 134-138

W o d a   d o   c e l ó w   p r z e m y s ł u  
c h e m i o z n e g o . . . . . 138

W o d a   d o   p i c i a . . . . . 138

W o d y   ś c i e k o w e . . . . . 140

Przemysł  $H_2SO_4$  . . . . . 143

fazy rozwoju, własności fizyczne i chemiczne  $H_2SO_4$  . . . . . 144-147

S u r o w c e   d o   w y r o b u    $H_2SO_4$ : . . . . . 148

siarka, zastosowanie siarki; siarkowódór; siarczany; węgiel kamienny; siarczki: piryt, blenda cynkowa, galena; wzbogacanie rud /flotacja/ . . . . . 148-156

A p a r a t u r y   d o   o t r z y m y -  
w a n i a    $SO_2$ : . . . . . 156

piece do siarki: Körtinga, obrotowy; piece do pirytu: ręczny do grubego pirytu, Malety; mechaniczne: Herreshoff a, Wedge a, Erzröst, Bracq-Meritz, Lurgi, obrotowy, Bracq-Laurent; piece do blendy, ręczne: Delplace a, Rhenania; mechaniczne: Hegelera, Zavelberga, Spirleta, Balza, Universal, obrotowe, inne piece; kalkulacja pieca; prażenie w 2 fazach, aparat Dwight-Lloyd a; praca na  $ZnO$  i  $CaS$ ; prażenie galeny;  $SO_2$  z gipsu;  $SO_2$  z siarkowodoru; otrzymywanie ciekłego  $SO_2$  siarczyny i podsiarczyny . . . . . 156-179

Z a g a d n i e n i e   p y ł o w e: . . . . . 179

komory pyłowe, odpylanie elektrostatyczne Cottrell a-Möller a, oczyszczanie chemiczne . . . . . 180-182

A n a l i z a g a z ó w

M e t o d a k o m o r o w a :

183

Podstawy chemiczne, kwas nitrozylosiarkowy, teoria Lunge go i Raschig a . . . . .183-186

Aparatura:

186

Komory ołowiane: materiał, wymiary, trwałość, armatura, regulacja ciągu; wieża Glover a: kształt i wymiary, konstrukcja, materiał, odprowadzanie kwasu; wieża Gay-Lussac a: warunki pracy, wymiary, konstrukcja, czyszczenie; zasilanie wież kwasem: regulacja rozdziału, podnoszenie kwasu, przesyłacze, pulsometry, pompy odśrodkowe i tłokowe; oddzielanie kwasu od powietrza . . . . .186-197

Zasady ruchu systemu komorowego:

197

uruchamianie, regulacja ciągu, dopływ wody i tlenków azotu, kontrola mocy kwasu, temperatura komór; ruch wieży Gay-Lussac a; ruch wieży Glover a; schemat fabryki komorowej . . . . .197-202

Zjawiska w komorach:

202

chemizm, rozkład temperatur, prądy gazów i skład faz . . . . .202-203

Ulepszenia systemu komorowego:

203

sposoby służące do tego celu, ujemne skutki intensyfikacji, środki zaradcze; komory Mayer a, Moritz a, inne komory; system Mills a-Packard a, Gaillard a, wieżowy, wieżowo-komorowy, Anaconda; rozpylanie w systemie komorowym i wieżowym: system Maja-Owsianego, Erzröst, Schmiedel-Klencke . .203-209

Oczyszczanie kwasu komorowego:

209

od tlenków azotu, od arsenu, od selenu,  
destylacja . . . . . 209-210

Stężanie kwasu siarko-  
wego: 210

Stężanie bezprzeponowe i przeponowe w pan-  
niach ołowianych, ogrzewanie przeponowe pa-  
ra; stężanie do wyższych stężeń: aparaty kas-  
kadowe, Clayton, Pauling a, Krell a; stężanie  
przez odparowanie z gazem obojętnym: aparat  
Gaillard a, Kessler a, podobieństwa i różni-  
ce . . . . . 210-217

Metoda kontaktowa: 217

podstawy fizyko-chemiczne: wpływ nadmiaru  
 $O_2$ , ciśnienia, temperatury, szybkość reakcji;  
działanie kontaktów: teoria adsorpcyjna, teo-  
ria związków pośrednich, nowy pogląd na re-  
akcje kontaktowe, sprawność kontaktu; kontakt  
platynowy, kontakt z tlenku żelazowego, kon-  
takt z tlenkiem wanadu . . . . . 217-225

Zagadnienia technologiczne metody kontakto-  
wej: 225

oczyszczanie gazów, reakcja utlenienia kon-  
taktowego, absorpcja . . . . . 225-227

Metody: badeńska /B.A.S.F./, Tentelewa,  
Höchst a/M., Grillo-Schröder a, mannheins-  
ka, wanadowa . . . . . 227-234

Fabrykacja silnego oleum 234

Uwagi ogólne 234-235

Przemysł siarczanów i HCl 236

Przegląd metod, własności produktów, /reak-  
cje łańcuchowe/, zastosowania . . . . . 236-241

Wytwarzanie HCl z NaCl i  $H_2SO_4$  241

Surowce: NaCl, występowanie, otrzymywanie z pokładów sposobami górnictwymi, z morza przez odparowanie, z solanek, zastosowania, zanieczyszczenia;  $H_2SO_4$ ; aparatura: piece mufłowe ręczne, piece ciągle Zahn'a, mannheimskie; absorpcja HCl: aparaty absorpcyjne, wieże, turylle, celariusy, absorbery Mayer'a, łączenie aparatów, pompowanie kwasu, zbiorniki . . . 241-247

S i a r c z a n y: 247

$FeSO_4$ ;  $Al_2/SO_4/3$ ; metody przerobu gliny na  $Al/OH/3$  i  $Al_2/SO_4/3$ : kwaśna, alkaliczna, chlorowanie, odżelazianie; metoda Deville'a, Peniakowa, Bayer'a; otrzymywanie alunu;  $CuSO_4$ ;  $ZnSO_4$ ; litopon; siarczek i tiosiarczany sodu 247-254

Przemysł sody 254

przeгляд metod, własności produktów, zastosowania . . . . . 254-256

M e t o d a L e b l a n c a: 256

podstawy chemiczne, surowce, aparatura: piec ręczny, obrotowy; ługowanie systemem Clement-Desormes, Shanks'a; przerób roztworu sody: panwie Thelen'a; zużytkowanie odpadków: metoda Schaffner'a-Mond'a, Schaffner'a i Helbig'a, Chance'a i Claus'a . . . . . 256-262

M e t o d a S o l v a y'a: 262

podstawy chemiczne, surowce, przebieg fabrykacji: nasycanie  $NH_3$ , nasycanie  $CO_2$ , sączenie, prażenie /kalcynowanie/, regeneracja amoniaku, zmodyfikowana metoda Solvay'a; schemat fabryki sody . . . . . 262-270

Związki azotu 270

Kwestia azotowa, zapasy i obieg azotu, włas-

ności, związki i zastosowanie azotu; otrzymywanie azotu: metody laboratoryjne, techniczne, zasady rektyfikacji powietrza, aparatura Linde go, aparatura Claude'a 270-275

Przemysł syntetycznego NH<sub>3</sub> 276

Znaczenie syntezy NH<sub>3</sub>, główne metody syntezy, własności amoniaku . . . . . 276-277

W a r u n k i t w o r z e n i a s i ę NH<sub>3</sub> z N<sub>2</sub> i H<sub>2</sub> : 278

Wpływ temperatury, ciśnienia, wydajność i zawartość NH<sub>3</sub>, zwiększone ciśnienia, szybkość procesu, kontakty, trucizny kontaktów 278-279

Z a g a d n i e n i a t e c h n i - c z n e s y n t e z y NH<sub>3</sub> . . . . . 279

S u r o w c e : 280

Azot; wodór z gazu wodnego, konwersja, nadmiar wodoru, usuwanie CO<sub>2</sub>, CO; wodór z gazu koksowniczego, przygotowanie gazu, rektyfikacja; wodór elektrolityczny; azot z powietrza i wodoru; inne metody, stosowność różnych metod . . . . . 280-287

Oczyszczanie gazów . . . . . 287

Zagadnienia reakcji kontaktowej: 287

temperatura i ciśnienie, cyrkulacja, kontakty, aparatura, wymiana ciepła, oddzielenie wytworzonego NH<sub>3</sub> . . . . . 287-288

Opisy poszczególnych metod: 288

Metoda Haber-Bosch'a /B.A.S.F./, Claude'a, Casale'a, Norsk-Hydro, Fauser'a, Mont-Cenis, instalacja fabryki w Mościcach . . . . . 288-307

Synteza  $NH_3$  poprzez cjanamid wapnia . . . 307-308

Synteza  $NH_3$  poprzez azotek glinu . . . . . 308

Synteza  $NH_3$  poprzez cjanki . . . . . 308

Przemysł  $NH_3$  z paliwa . . . . . 308

Surowce, wydajność  $NH_3$ , woda amoniakalna 308-309

Przerób wody amoniakalnej: . . . . . 309

przerób na  $NH_4/2SO_4$ , przerób  $NH_3$  z koksowni, przerób na stężoną wodę amoniakalną, na wodny czysty roztwór  $NH_3$ , na amoniak ciekły 309-316

Przerób siarki i azotu węgla na  $NH_4/2SO_4$ : . . . . . 316

metoda Burgheiser'a, Feld'a, Tern'a . . . 316-317

Przemysł związków cjanowych . . . . . 317

Cjanamid wapnia: . . . . . 317

powstawanie, zastosowania, działanie wody, wody i  $CO_2$ , rozcieńczonych kwasów, warunki fizyko-chemiczne powstawania. . . 317-319

Wytwarzanie  $CaC_2$  . . . . . 319

Wytwarzanie  $CaCN_2$ : . . . . . 320

metoda Frank'a-Caro, Polzeniusza, Carl-son a . . . . . 320-323

Cjanowodór i cjanki: . . . . . 323

zastosowanie, metody otrzymywania: Mościckiego, destylacja rozkładowa melasy, przerób szlamu cjanowego, metoda Bucher'a i Thorsella, Siepermann'a, Castner'a, amerykańska . . . . . 32

Własności fizyczne  $\text{HNO}_3$ , własności chemiczne, metody otrzymywania . . . . . 322-330

Metoda destylacji saletry sodowej z  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 330

surowce, warunki prowadzenia reakcji. . . 330-331

Destylacja azotanu amonu z  $\text{H}_2\text{SO}_4$  331

Utlenianie azotu w łuku elektrycznym: 332

Zasada metody, podstawy fizyko-chemiczne, źródła wysokiej temperatury, wpływ ciśnienia, studzenie  $\text{NO}$ , powiększanie łuku . . 332-337

Metody: Birkeland'a i Eyde'a, Mościckiego, Schönherr'a /B.A.S.F./, Pauling'a, Siebert'a /Nitrum/; uwagi ogólne . . . . . 337-341

Kontaktowe utlenianie  $\text{NH}_3$ : 341

Zasada metody, czynniki wpływające na bieg reakcji, stosunki cieplne, stężenie  $\text{NH}_3$  w gazie, kontakty, trucizny, zmiany w kontakcie, wpływ ciśnienia, produkty reakcji 341-346

Metody: Ostwald'a, Frank'a-Caro /Bamag/, amerykańska /Parson'a/, I.G. /Oppau/ 346-348

Przerób  $\text{NO}$  na kwas azotowy 348

Równowagi między tlenkami azotu, działanie wody, prężność tlenków azotu nad  $\text{HNO}_3$ , a absorpcja . . . . . 348-351

Absorpcja w wieżach, wieże Mościckiego, system Fauser'a /absorpcja pod ciśnieniem/, wymrażanie i absorpcja, utlenianie  $\text{NO}$  wo-

	Str.
bec katalizatorów, schematy fabryk . . .	351-358
Stężanie kwasu azotowego:	358
Zasada metody, zagadnienia praktyczne, aparatura, denitryfikacja $H_2SO_4$ . . . . .	358-359
Transport i przechowanie, zastosowania $HNO_3$	359-360
Porównanie kosztów metod syntezy związków azotu . . . . .	361
<u>Nawozy sztuczne</u>	361
Uwagi ogólne: dobór i rodzaje nawozów	362-363
Związki azotu	363
Saletra chilijska: stare i nowe metody rafinacji; saletra sodowa syntetyczna; $NaNO_2$ ; saletra potasowa; saletra wapniowa: granulowanie; azotan amonu: otrzymywanie metodą Kalaus'a; siarczan amonu: z węgla kamiennego, z gipsu, podstawy fizyko-chemiczne reakcji, wydajność reakcji, komplikacje, aparatura I.G., reakcja ciągła /syst. Dorr'a/, chlorek amonu: z $NH_3$ i $HCl$ , przez podwójną wymianę, zmodyfikowana metoda Solvay'a /B.A.S.F./, metoda stosowana w Chorzowie; węgiel amonu; mocznik . . . . .	363-376
Związki fosforu	376
Superfosfat: surowce, zanieczyszczenia i ich rola, reakcje chemiczne, cofanie się, zapobieganie cofaniu się, superfosfat podwójny, reakcje uboczne, twardnienie, zagadnienia techniczne; aparatura: młyny kulowe, wahadłowe, walcowe; naczynia do mieszania, komory do dojrzewania, absorbery do $H_2SiF_6$ , schemat fabrykacji . . . . .	375-384

Mączka Thomas'a /Tomasówka/, mączka kostna, precypitat, fosforan amonu . . . . .	384-386
Wolatyzacja fosforu: aparatura, metoda Li- lienroth a, wielkopieczowa, próby wykorzysta- nia szlaki . . . . .	386-389
Z w i ą z k i    p o t a s o w e	389
Występowanie, zastosowanie . . . . .	389
Zasady przerobu soli potasowych, wykresy dla sylwinitu i karnalitu, schemat przero- bu karnalitu, aparatura do rozpuszczania, klarowania i sączenia, chłodzenie roztwo- ru, stacja wyparna, oddzielanie soli od żu- gu, suszenie, zużytkowanie szlamu, plan fa- bryki . . . . .	389-399
P r z e g l ą d    r ó ż n y c h    n a w o - z ó w    s z t u c z n y c h	399
Azotowe: sole $NH_3$ , azotniak, mocznik, sole $HNO_3$ . . . . .	399-402
Fosforowe: superfosfat, superfosfat po- dwójny, tomasówka, mączka kostna, precy- pitat, fosforan amonu . . . . .	402-403
Potasowe . . . . .	403
Wapniowe . . . . .	403
Mieszane . . . . .	403-405
<u>Przemysł elektrochemiczny</u>	405
Uwagi ogólne, elektroliza roztworów soli	405
P o d s t a w y    t e o r e t y c z n e e l e k t r o l i z y :	406
Energia chemiczna i elektryczna, równoważ- niki energetyczne, dysocjacja elektroli-	

tyczna, przenoszenie prądu przez jony, prawo Faradaya, szybkość wędrówki jonów, ilościowe stosunki energetyczne w ogniwach, teoria osmotyczna ogniwa, siła elektrobodząca, umowa określająca znaki algebraiczne, siła elektrobodząca elektrody gazowej . 406-414

Wydażność elektrolizy: napięcie przy elektrolizie, prawo Ohm a, polaryzacja i napięcie rozkładowe, nadnapięcie, wpływ różnych czynników na nadnapięcie; straty energii przy elektrolizie, wydażność energetyczna, zwiększanie wydażności . . . . . 414-419

C z ę ś c i s k ł a d o w e i n s t a - l a c j i: 419

Źródło prądu, elektrolizery, elektrody, przepony . . . . . 419-422

E l e k t r o l i z a r o z t w o r u NaCl i KCl: 422

Procesy elektrochemiczne: na katodzie, na anodzie, wtórne, wpływ postępu elektrolizy na zjawiska wtórne . . . . . 422-424

Zagadnienia techniczne elektrolizy na NaOH i Cl<sub>2</sub>: 424

Wydażność, czystość gazów, czystość i stężenie NaOH . . . . . 424-425

Metody techniczne: 425

Metoda Castner'a, Solvay'a, inne metody rtęciowe, metoda Griesheim /przeponowa/, Aus-sig, /dzwonowa/ Billiter'a-Leykam'a, Billiter'a-Siemens'a, porównanie metod otrzymywania alkaliu i Cl<sub>2</sub> . . . . . 425-440

N i e e l e k t r o l i t y c z n e m e t o - d y w y r o b u a l k a l i i 440

uwagi ogólne, podstawy fizyko-chemiczne, wy-



działanie czynników chemicznych; układ żelazo-węgiel	467-472
Źródła żelaza w przy- rodzie:	472
rudy i ich przygotowanie, topniki, pali- wo	472-474
Rozwój sposobów wytą- piania żelaza:	474
Proces wielkopiecowy; schemat instalacji, stosunki ilościowe, procesy zachodzące w wielkim piecu, stosunki cieplne . . .	474-480
Redukcja w piecu elektrycznym, przetapianie surowca . . . . .	480
Uszlachetnianie żela- za surowego:	480
Proces pudlarski, Bessemer'a, Thomas'a, nawęglanie, proces Siemens-Martin'a, dalsza obróbka żelaza zlewnego . . . . .	480-484
Rafinacja i stale spe- cjalne:	485
proces tyglowy /Krupp'a/, elektryczny	485-486
<u>Metalurgia cynku</u>	486
Uwagi ogólne, źródła cynku w przyrodzie, przygotowanie rudy . . . . .	486-488
Redukcja ZnO w muflach:	488
przebieg redukcji, rafinacja cynku	489-492
Elektrolityczne otrzy- mywanie cynku	492-493

Zastosowanie cynku, biel cynkowa . . . . .	Str. 493
Kadm . . . . .	494
<u>Metallurgia ołowiu</u>	494
Źródła ołowiu w przyrodzie; metody otrzymania: metoda prażenia, strącania, prażenia i redukcji; rafinacja ołowiu; zastosowania ołowiu . . . . .	
	494-500
Związki ołowiu: glejta, minia, biel ołowiana	500
<u>Ceramika</u>	501
Z a p r a w y:	501
podział zapraw, zmiana objętości przy twardnieniu, zastosowanie . . . . .	502
Wapno: wypalanie w mielerzach, piecach szybowych o płomieniu krótkim i długim, w piecach pierścieniowych i obrotowych; zastosowanie wapna; zaprawy wapienne; wapno hydrauliczne	502-507
Cementy: skład chemiczny: układ potrójny CaO, SiO <sub>2</sub> , R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , skład różnych gatunków cementu, związki występujące w cemencie, teorie twardnienia cementu, normy; wyrób cementu portlandzkiego: surowce, rozdrabnianie, przygotowanie do wypalania, przebieg wypalania, wypalanie w piecach szybowych, Hoffmanna, obrotowych, drugie rozdrabnianie; cement z gipsu; cement wielkopieczowy, żelazoportlandzki, wielkopieczowy z gipsu; cement glinowy; inne rodzaje cementów; beton i żelazobeton . . . . .	503-520
Sztuczny piaskowiec; gips; szkło wodne; kity . . . . .	520-521
S z k ł o:	522

Ogólne uwagi o stanie szklistym . . . . .522-524

Własności szkieł technicznych : skład chemiczny, różne gatunki szkieł; własności fizyczne szkieł: twardość, ciężar właściwy, przewodnictwo cieplne, rozszerzalność cieplna, przewodnictwo elektryczne, własności optyczne; temperatura topnienia; odeszklenie; naprężenia przy studzeniu; własności chemiczne szkieł: odporność na wodę, kwasy i alkalia . . . . . 524-531

Surowce do wyrobu szkła, przygotowanie surowców . . . . . 531

Aparatura do wyrobu szkła: naczynia do topienia, piec donicowy, wannowy . . . . 532-534

Formowanie różnych gatunków szkła, wyrób zwierciadeł . . . . . 534-536

W y r o b y z g l i n y: 536

Uwagi ogólne . . . . . 536

Surowce: glina, kaolin, kaolinit, analiza empiryczna i racjonalna; własności fizyczne gliny: plastyczność, skurcz przy wysychaniu i wypalaniu, porowatość po wyschnięciu i wypalaniu; materiały schudzające; topniki .536-541

Produkty: własności wyrobów z gliny, ich podział, zabarwienie, malowanie, wytrzymałość mechaniczna, wytrzymałość na zmiany temperatury, rozszerzalność termiczna, ogniotrwałość, odporność na działanie czynników chemicznych . . . . . 541-545

Piece do wypalania: palne, płomienne periodyczne, mufłowe, piece o działaniu ciągłym, Hoffmann a, Mendheim a, tunelowy . . . . 545-548

Wyroby ze skorupą niezeszkloną: cegły, dachówki, dreny; klinkier; cegły ogniotrwałe szamotowe, boksytowe, kwarcytowe, magnezy-

towe i dolomitowe, węglowe; wyroby garncarskie, terrakoty; fajans; fajans twardy . 548-551

Wyroby ze skorupą zeszkloną: kamionka; porcelana: surowce, szkliwo, przygotowanie surowców, wypalanie zastosowania . . . . .551-554

-----



NP.2931



~~950~~