

1929

CZERWIEC

NR 12

---

# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO  
POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO  
ROCZNIK 13

ORAZ

WIADOMOŚCI PRZEMYSŁU  
CHEMICZNEGO

ORGAN ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO  
RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

ROCZNIK 4



WYCHODZI 5-GO i 20-GO KAŻDEGO MIESIĄCA

---

W A R S Z A W A

# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

(JOURNAL DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE)

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU  
BADAWCZEGO W WARSZAWIE I POL-  
SKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

L'ORGANE DE L'INSTITUT DES RECHER-  
CHES CHIMIQUES À VARSOVIE ET  
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE POLOGNE

ADRES REDAKCJI: (manuskrypty, rysunki, korespondencja z autorami)  
PROF. DR. KAZIMIERZ KLING, LWÓW, UL. DŁUGOSZA 6.

ADRES ADMINISTRACJI: (prenumerata i dostawa pisma, reklamacje, sprawy ogłoszeń i t. p.)  
WARSZAWA, ŻOLIBÓRZ, ULICA ŁĄCZNOŚCI. — TELEFON 23-08.

K O N T O C Z E K O W E P. K. O. 149581.

WARUNKI PRENUMERATY „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO” WRAZ Z „WIADOMOŚCIAMI PRZEM. CHEM.”:

ABONNEMENTS:

	W KRAJU	ZAGRANICĄ	
ROCZNIE . . . . .	25 zł.	35 zł.	UN AN
PÓLROCZNIE . . . . .	13 zł.	18 zł.	6 MOIS
KWARTALNIE . . . . .	7 zł.	10 zł.	3 MOIS

## OD REDAKCJI

W dziale głównym „Przemysłu Chemicznego” drukujemy z zasady wyłącznie artykuły oryginalne, które nie ukazały się jeszcze nigdzie w druku.

Rękopisy nadsyłane powinny być pisane pismem wyraźnym (o ile można maszynowym — po dokładnym przejrzeniu przez autora) po jednej stronie kartek, z odstępem między wierszami. Cytaty należy podawać według skrótów uchwalonych przez Unię Międzynarodową (patrz Roczniki Chem. 2. 5/1922).

Redakcja prosi pp. Autorów o umieszczanie na końcu Swych oryginalnych artykułów obok streszczenia polskiego także krótkiego streszczenia w języku angielskim, francuskim lub niemieckim, zaopatrzonego tytułem pracy w tym samym języku.

Autorom prac oryginalnych dostarczamy bezpłatnie 25 sztuk odbitek. Większe ilości odbitek mogą autorowie zamówić w redakcji na koszt własny, zaopatrując manuskrypt odpowiednią wzmianką.

### TREŚĆ ZESZYTU 12-GO:

WALENTY DOMINIK: Zagadnienie azotowe w Pol-  
sce na tle mapy źródeł energii . . . . . 281

#### Dział sprawozdawczy:

1. Aparatura chemiczna . . . . . 299
3. Technologia paliwa i gazownictwo . . . . . 300
4. Technologia bituminu naftowego . . . . . 301
8. Ceramika, szkło, cement, materiały bu-  
dowlane . . . . . 302
9. Technologia barwników i wielkiego prze-  
mysłu organicznego . . . . . 302
12. Garbarstwo, skóra, klej, garbniki . . . . . 303
15. Diversa . . . . . 304

### SOMMAIRE DU NUMÉRO 12:

WALENTY DOMINIK: La question de l'azote en  
Pologne présentée sur la base de la carte des  
sources d'énergie . . . . . 281

#### Documentation:

1. Installation et aménagement . . . . . 299
3. Technologie des matières combustibles et  
fabrication du gaz . . . . . 300
4. Technologie du bitumène de pétrole . . . . . 301
8. Céramique, verrerie, ciment, matériaux de  
construction . . . . . 302
9. Technologie des matières colorantes et de  
la grande industrie organique . . . . . 302
12. Tannerie, peaux, colle, substances tannantes . . . . . 303
15. Diversa . . . . . 304

Związek Inżynierów Chemików, b. Wychowawców Politechniki Warszawskiej,  
podejmuje się wyszukiwania literatury naukowej i patentowej z chemii czystej,  
lub stosowanej, oraz przesyła wyciągi z tejże literatury stosownie do zamówienia.

WARSZAWA, POLITECHNIKA, GMACH CHEMJI, POLNA 3.

Biurowisko czynne jest codziennie od 6—7 wieczor., w soboty od 3—4 popoł.

Poszukiwany

# TECHNIK

który pracował w ruchu prażalni blendy cynkowej, przy fabrykacji kwasu siarkowego albo też w innej branży ciężkiego przemysłu chemicznego, a także przy projektowaniu różnych konstrukcji aparatów w wyżej wspomnianych dziedzinach przemysłu.

Kaskawe zgłoszenia wraz z życiorysem, odpisami świadectw i podaniem warunków należy kierować pod „Nr 85” do Administracji „Przemysłu Chemicznego” Warszawa 21.

## LABORATORYJNE ARTYKUŁY CHEMICZNE I LEKARSKIE

szkło i porcelanę  
chemikalja Kahlbauma i Schuchardta  
bibułę filtracyjną i sączki  
węże gumowe i korki  
termometry i areometry  
suszarki TERMOSTATY  
MIKROSKOPY, POLARY-  
METRY, MIKROTOMY  
wszelkie CENTRYFUGI ręczne,  
turbinowe i elektryczne

naczynia platynowe  
Statywy, siatki azbestowe,  
świdry do korków  
palniki gazowe, benzynowe, spirytusowe  
aparaty do wytwarzania gazu  
AUTOKLAWY, ŁAZNIE WODNE,  
Instrumenta lekarskie  
PIECE do spalań  
WAGI ANALITYCZNE i techniczne  
oraz ciężarki, wiskozimetry i t. d.

POLECA DOM HANDLOWY

### ADOLF PFÜTZNER i SYNOWIE

Tel. 20-75.

LWÓW, UL. SŁOWACKIEGO 4.

Tel. 20-75.

## TOW. AKC. BUDOWY MASZYN I URZĄDZEŃ SANITARNYCH DRZEWIECKI i JEZIORAŃSKI

ROK ZAŁOŻENIA 1893

WARSZAWA, ALEJE JEROZOLIMSKIE Nr 71

Oddziały: KRAKÓW, ul. Szpitalna 7,

ŁÓDŹ, ul. Nawrot 85,

POZNAŃ, Wały Zygmunta Augusta 2,

WILNO, ulica Witkomierska Nr 3.

OGRZEWANIA ZESPOLONE, PRZEWIETRZANIA, SUSZARNIE, WODOCIĄGI, KANALIZACJE,  
ZAKŁADY KAPIELOWE, PRALNIE MECHANICZNE, KUCHNIE PAROWE I GAZOWE,  
URZĄDZENIA DEZYNFEKCYJNE, OGRZEWANIE LUB PRZEWIETRZANIE FABRYK  
ZA POMOCĄ ZESPOŁÓW GRZEJNYCH.



## AUTOKLAVEN-VERTRIEB W. PFLUGBEIL & Co

BERLIN N 65, SELLERSTR. 34

ADRES DLA DEPEZ: DIGESTOR BERLIN

DOSTARCZA PIERWSZORZĘDNEJ JAKOŚCI AUTOKLAWY LA-  
BORATORYJNE I STERYLIZACYJNE, JAKOTEŻ INNE APARATY  
LABORATORYJNE WŁASNEJ FABRYKACJI.

DOSTAWCA POLSKICH PAŃSTWOWYCH ZAKŁADÓW  
NAUKOWYCH I LABORATORJÓW PRZEMYSŁOWYCH.

ILUSTROWANY KATALOG WYSYŁAMY BEZPŁATNIE.



# LIGNOZA

SPÓŁKA AKCYJNA

**NAJWIĘKSZE KRAJOWE  
PRZEDSIĘBIORSTWO  
DLA WYROBU MATERJA-  
ŁÓW WYBUCHOWYCH  
I ŚRODKÓW ZAPALCZYCH**



**FABRYKI:**

**W KRYWAŁDZIE, Powiat Rybnicki  
W PNIOWCU, Powiat Tarnogórski  
W STARYM BIERUNIU, P. Pszczyński**

**GENERALNA DYREKCJA:**

**KATOWICE, DWORCOWA 13  
TEL. 1355, 1520**

PRZEMYSŁ TŁUSZCZOWY  
**SCHICHT S. A.**

NAJWIĘKSZE ZAKŁADY  
PRZETWORÓW TŁUSZCZOWYCH  
W POLSCE

**WARSZAWA, NOWY ZJAZD Nr 1**

FABRYKI: W WARSZAWIE  
I TRZEBINI (MAŁOPOLSKA)

WYRABIA MARKI ŚWIATOWEJ SŁAWY:

**MYDŁO „JELEŃ SCHICHT“**

**„RADION“**

IDEALNY ŚRODEK SAMOPIORĄCY

**„CERES“**

TŁUSZCZ JADALNY

INNE ARTYKUŁY:

**MYDŁA:**

TERPENTYNOWE, „MERKUR“,  
„PTAK“, „SOAP“, „SUCHE“,  
TEKSTYLOWE, SZARE

**OLEJE JADALNE**

GLICERYNĘ: CHEMICZNIE CZYSTĄ,  
TECHNICZNĄ I DYNAMITOWĄ

# PRZEMYSŁ CHEMICZNY W POLSCE, SP. AKC.

SKRÓT „BORUTA” ZGIERZ

## BARWNIKI SYNTETYCZNE

dla wszelkich wyrobów włókienniczych, skór, futer, past do obuwia (spec. nigrozyny), papieru, farb lakowych, drzewa, słomy i t. d.

## ZWIĄZKI SYNTETYCZNE ORGANICZNE

- a) PÓŁPRODUKTY DLA WYROBU BARWNIKÓW n. p. dwunitrochlorobenzol, anilina, benzydyna, Kw. sulfanilowy, naftionat, sole R i G, Kw. gamma, Kw. H i w. in.
- b) DLA PRZEMYSŁU WŁÓKIENNICZEGO: siarkotanol, chloramina T, nitrol S, nigrofor, sulfanol B, naftoesan AS, m. nitroanilina, m. toluylenodwuamina.
- c) DLA GÓRNICZYCH MATERJAŁÓW KRUSZĄCYCH: dwunitrobenzol, dwunitrotoluol, nitro i dwunitronaftalin, trójnitrofenol.
- d) DLA MYDLARNI — nitrobenzol.
- e) DLA IMPREGNACJI drzewa — dwunitrofenol.

## KWASY I SOLE TECHNICZNE

m. i. „oleum” 65%, Kwas azotowy 48° Bé, Kw. octowy, bisulfit 36° Bé ( $\text{NaHSO}_3$ ) i suchy 65% ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), sulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), bisulfat ( $\text{NaHSO}_4$ ), siarczan miedzi „prima”, chlorek cynku i t. d.

## ŚRODKI OWADO-GRZYBOBÓJCZE (INSEKTYCYDY)

dla ochrony lasów, plodów rolnych, drzew owocowych, warzyw, krzewów m. i. arsenoborutol, siarczan miedzi rolniczy, zieleń paryska, chloropikryna.

Telefony:

W Zgierzu biuro główne: Zgierz Nr 19, Łódź: Nr 21-01

W Warszawie: Biuro Zarządu 204-49 i 175-13,

Sprzedaż barwników 108-09. — Sprzedaż insektycydów 204-01.

# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO  
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

ROCZNIK XIII

20 CZERWIEC 1929

ZESZYT 12

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

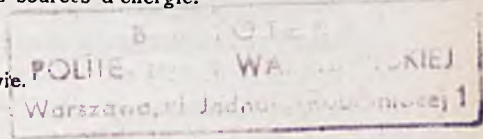
## Zagadnienie azotowe w Polsce na tle mapy źródeł energii.

La question de l'azote en Pologne présentée sur la base de la carte des sources d'énergie.

Walenty DOMINIK.

Zakład Chemji Nieorganicznej S. G. G. W. w Warszawie.

(Nadeszło 23 kwietnia 1929).



### Rozwój zagadnienia azotowego w Polsce.

Postawienie zagadnienia azotowego w Polsce i wprowadzenie tego zagadnienia na realne tory, prowadzące do całkowitego jego rozwiązania, jest związane nierozdzielnie z nazwiskiem prof. Ignacego Mościckiego, naprzód profesora i Rektora lwowskiej Politechniki, później Prezydenta Rzeczypospolitej Polskiej. Już jako słynnego na całym świecie wynalazcę jednej z metod łukowych wiązania azotu, powołała Rada Wydziału Chemiczno-Technicznego Lwowskiej Politechniki bawiącego wówczas w Szwajcarii Inż. Mościckiego na katedrę chemji fizycznej i elektrochemji technicznej w roku 1912 i odtąd Zakład elektrochemji technicznej we Lwowie stał się ośrodkiem badań z dziedziny wiązania azotu w Polsce i pozostał nim aż do objęcia przez jego kierownika prezydentury w r. 1925. Tymczasem jednak powstały już dwie inne placówki pracy w tej samej dziedzinie, a mianowicie fabryka „Azot“ w Jaworznie, zaprojektowana i uruchomiona przez prof. Mościckiego oraz Państwowa Fabryka związków azotowych w Chorzowie, otrzymana wprawdzie w spadku po Niemcach, lecz uruchomiona na nowo i udoskonalona pod względem rezultatów ruchu również przez prof. Mościckiego.

Wreszcie ostatnio, dzięki inicjatywie Prof. Mościckiego, już jako Prezydenta Rzeczypospolitej, Państwo przystąpiło do budowy fabryki związków azotowych w Tarnowie.

Placówki te, nawet po doliczeniu do nich dwóch prywatnych górnośląskich fabryk nawozów azotowych, są wprawdzie jeszcze dalekie od całkowitego rozwiązania polskiego problemu azotowego, który u nas tak, jak i na całym świecie wyrasta do miary jednego z najważniejszych zagadnień gospodarczych. Umożliwiają one jednak przygotowanie sił fachowych, potrzebnych do dalszego rozwoju.

W tych to środowiskach miał również autor niniejszej publikacji sposobność bliższego zapoznania się z zagadnieniami przemysłu azotowego.

W roku 1919 ogłosił prof. Mościcki swoje zapatrywania na sprawę przemysłu azotowego w Polsce w artykule pod tytułem „W sprawie azotowej w Polsce“<sup>1)</sup>.

W publikacji tej znajdujemy omówione różne metody wiązania azotu. Między innymi, już wówczas prof. Mościcki zwraca uwagę na to, że pod względem zużycia energii metoda bezpośredniej syntezy amoniaku jest ze wszystkich innych najtańszą. Pozatem jednak przypisuje jeszcze autor szczególne znaczenie gazowaniu paliwa, a w szczególności torfu w generatorach z równoczesnym wyzyskaniem zawartego w paliwie azotu.

Dzisiaj wiemy znacznie więcej w tej dziedzinie, niż mogło wtedy być wiadomem i na niektóre z postawionych w wymienionej publikacji pytań można odpowiedzieć bardziej wyczerpująco. To też przystępuję do omówienia

<sup>1)</sup> Metan 3, 24. (1919).

tej sprawy z tą świadomością, że droga jest już dawniej wytyczona. Należy tylko wypracować szczegóły, odpowiadające warunkom środowiska.

### Amonjak syntetyczny.

Obecnie mamy te same metody wiązania azotu do wyboru jak i w r. 1919, jednak niema wątpliwości, że najodpowiedniejszą z nich jest metoda bezpośredniego wiązania azotu z wodorem na amonjak. Najlepiej przemawiają cyfry:

Według Pallemmaerts'a<sup>1)</sup> kosztą przeprowadzenia 1 kg azotu na siarczan amonowy wynoszą w fabryce nawozów azotowych w Ostendzie \$ 0,09 t. j. 80 groszy łącznie z kosztami kwasu siarkowego, wszelkimi kosztami ruchu, amortyzacją i t. d. Żadna z innych metod nie może po tej cenie dostarczyć związanego azotu. Składa się na to małe zużycie energii, niska temperatura reakcji, jej egzotermiczność, duże wyzyskanie aparatury dzięki wysokiemu ciśnieniu stosowanemu w reakcji, oraz zmechanizowanie ruchu.

Procesy łukowe, stosujące reakcję:



wymagają według cytowanej pracy prof. Mościckiego 78 KWG na kg związanego azotu w formie rozcieńczonego kwasu azotowego. Według tejże pracy 1 KWG kosztowała już przed wojną przynajmniej 0,5 feniga t. j. przeszło 1 grosz, a sama zatem energia kosztuje przy tej metodzie na 1 kg prawie tyle co cała produkcja w Ostendzie.

Metoda cyjanamidowa (stosowana nadal w Chorzowie), prowadząca wprost do gotowego nawozu w formie azotoniaku, wymaga już znacznie mniejszego zużycia energii, mianowicie 14 KWG na 1 kg związanego azotu, a w pewnych wypadkach nawet mniej. Jest to większe zużycie, niż przy bezpośredniej syntezie  $NH_3$ , gdy ta opiera się na węglu, ale mniejsze od tego, jakie jest konieczne przy elektrolitycznej produkcji wodoru.

Dlatego w korzystnych warunkach, gdy surowce jak wapniak i koks są na miejscu, metoda ta może się wobec nowej nadal utrzymać.

Jest obecnie w zastosowaniu kilka odmian technicznych syntezy amonjaku, ale zasada wszystkich jest jedna:

Mieszaninę azotu i wodoru o stosunku objętościowym 1:3, sprężoną do ciśnienia od 100—1000 atmosfer poddaje się w temperaturze od 400—600° działaniu katalizatora, przy czym zależnie od ciśnienia, temperatury i katalizatora powstają pewne ilości amonjaku mniej lub więcej zbliżone do stężeń, określonych stałą równowagi, dającą się wyrazić równaniami następującymi:

$$K = \frac{p_{H_2}^3 \cdot p_{N_2}}{p_{NH_3}^2} \cdot P^2, \quad p_{H_2} + p_{N_2} + p_{NH_3} = 1$$

$$\log K^1) = -\frac{4810}{T} + 3,5 \log T + 7,24 \cdot 10^{-4} T - 1,77 \cdot 10^{-10} T^3 + 0,440,$$

gdzie  $p_{H_2}$ ,  $p_{N_2}$ ,  $p_{NH_3}$  oznaczają prężności cząstkowe w ułamkach ciśnienia zewnętrznego  $P$ . Z równania tego dają się wyliczyć następujące wartości dla  $K$  przy różnych temperaturach.

$t^\circ C$	$\sqrt{K}$
300 . . . . .	11
400 . . . . .	65
600 . . . . .	740
800 . . . . .	3644

Reakcja ta jest w wysokim stopniu zależna od ciśnienia zgodnie z zasadą Le Chatelier'a. Powstawanie amonjaku jest połączone ze zmniejszeniem objętości pod stałym ciśnieniem lub ze zmniejszeniem ciśnienia przy stałej objętości, wskutek tego zwiększenie ciśnienia ułatwia w wysokim stopniu tworzenie się amonjaku.

Stany równowagi przy różnych temperaturach i różnych ciśnieniach charakteryzują się następującymi stężeniami amonjaku przy stosunku gazów wyjściowych  $N_2 + 3H_2$ , (t. j. gdy  $p_{H_2} = 3p_{N_2}$ ):

$t^\circ C$	$p_{H_2} = 3p_{N_2}$	300	400	600
% $NH_3$ przy	1 atm	2,8	—	—
" "	30 "	36,0	11,7	1,3
" "	200 "	—	38,2	7,5
" "	600 "	—	56,5	17,8
" "	1000 "	83,0	64,2	24,8

Reakcja ta pod względem technicznym jest obecnie tak wydoskonalona, że poważniejszych postępów w tej dziedzinie nie należy przewidywać. Można spodziewać się jedynie udoskonalenia katalizatorów, które zwiększając szybkość reakcji, pozwalają obniżać temperaturę i ciśnienie. Jest więc do pomyślenia, że n. p.

<sup>1)</sup> W. Nernst Z. Elektrochem. 16, 100 (1910). (także Landolt-Börnstein. Phys. Chem. Tabellen (wyd. 1912.) str. 407.

<sup>1)</sup> J. Ind. Eng. Chem. 21. 22. (1929).



znajdzie się trwały katalizator, który pozwoli osiągnąć te same rezultaty przy 300° i pod 20 atmosferami ciśnienia, które się uzyskuje obecnie mniej więcej pod 900 atmosferami przy 600°. Wtedy zużycie energii na reakcję spadłoby do połowy. Jednak taki sukces wyraziłby się w ogólnych kosztach wyrobu nawozów w sposób znacznie mniej wyraźny i nie mógłby obniżyć więcej niż o 10% ceny gotowych nawozów azotowych.

Poszczególne metody fabrykacji amonjaku były opisane po polsku w Przeglądzie technicznym<sup>1)</sup> i nie będę tutaj ich opisu powtarzał. Zaznaczę tylko, że na ogół można wszystkie te sposoby podzielić na dwie grupy.

Jedna z tych grup stwarza takie warunki dla reakcji, że wytworzony amonjak daje się wyosobnić z mieszaniny gazowej w postaci płynnej, podczas gdy pozostałe gazy z powrotem dostają się do przestrzeni reakcyjnej.

Tutaj należą metody Clau de'a, Casale'go oraz metoda gwarectwa Mont Cenis. Dwie pierwsze stosują wysokie ciśnienia 750—900 atm — ostatnia, najnowsza, pracuje pod ciśnieniem tylko 100 atmosfer ale aktywniejszy katalizator i lepsze czyszczenie gazów pozwalają na przeprowadzanie reakcji, przy niższej temperaturze około 400°, przy której już pod ciśnieniem 100 atmosfer można osiągnąć dostatecznie wysokie stężenia amonjaku.

Drugą grupę tworzą metody, nie dochodzące do wysokości stężeń amonjaku w gazach reakcyjnych. Nie mogą one wskutek tego wydzielać amonjaku w zwyczajnej temperaturze w postaci skroplonej i posługują się wymywaniem produktu reakcji zapomocą wody. Po wymyciu, reszta gazów dostaje się na nowo do przestrzeni reakcyjnej. Tu należą: oryginalna metoda Habera, metoda Fausera, oraz metody angielskie i amerykańskie, wzorowane na pierwowzorze niemieckim, który podczas okupacji lewego brzegu Renu mógł być przez fachowców angielskich skopjowany.

W ostatnich czasach spotyka się w zgłoszeniach patentowych mnóstwo różnych propozycji rzekomych ulepszeń metody, wszystko to jednak odnosi się tylko do szczegółów wykonania aparatury albo też do wyboru odmiennych katalizatorów. Zasadniczych zmian w tej dziedzinie nie należy zresztą przewidywać na podstawie teoretycznej znajomości procesu.

Bezpośrednia synteza amonjaku taką uzyskała wyższość nad innymi metodami wiązania azotu, że obecnie nigdzie nie buduje się nowych fabryk na innych metodach opartych.

Widać to także w Polsce, gdzie jedna fabryka syntetycznego amonjaku w Knurowie jest w ruchu a trzy inne niedługo mają być uruchomione. Polsce jednak zagraża możliwość taka, że cały przemysł azotowy skupi się w południowo zachodnim jej zakątku. Na razie, a nawet po uruchomieniu wszystkich znajdujących się w budowie fabryk, produkcja ich wraz z produkcją koksowni nie przekroczy 80000 tonn związanego azotu rocznie, podczas gdy wewnętrzne zapotrzebowanie w najbliższym czasie oceniają: Płużański i Kwiatkowski<sup>1)</sup> na 182.000 tonn azotu rocznie. Czas więc jeszcze przypomnieć to, że koncentracja przemysłu azotowego w jednym miejscu nie jest najlepszym z możliwych rozwiązań.

#### Sposoby otrzymywania wodoru.

Najważniejszym czynnikiem w syntezie amonjaku jest dostarczenie dostatecznie czystego wodoru. Teoretycznie wynosi zużycie wodoru na związanie 1 kg azotu — 2402 litry.

Praktycznie biorąc, jest ono wyższe ze względu na różne straty i wynosi od 2500—2600 litrów na 1 kg azotu.

#### Wodór elektrolityczny.

Najprostszym sposobem otrzymywania wodoru jest niewątpliwie elektroliza wody. Najczęściej jako elektrolit stosowany jest wodorotlenek potasowy lub sodowy. Z jednej KWG można otrzymać (przy stosowanej w technice różnicy potencjałów 1,95 V.—226 litrów wodoru. Zatem na dostarczenie teoretycznie wymaganej ilości wodoru potrzeba na 1 kg związanego azotu 10,6 KWG. W rzeczywistości należy liczyć 11—13 KWG na 1 kg N.

Z powodu tak dużego zużycia energii na wodór, elektrolityczna produkcja wodoru może być brana w rachubę tylko przy bardzo taniej energii elektrycznej n. p. 1—1,5 grosza za KWG, co obecnie jest możliwe tylko w wyjątkowych wypadkach.

<sup>1)</sup> Frydlander I. H. Nowoczesne syntezy amonjaku z azotu i wodoru. Przegląd Techniczny 64, 191 i 225 (1926).

<sup>1)</sup> Przemysł Chem. 4. 97 i 113 (1920). O nasz program gospodarczy w sprawie azotowej. str. 121.

### Wodór z koksu.

Największe ilości wodoru otrzymuje się z koksu za pośrednictwem gazu wodnego, względnie mieszanin gazu wodnego i gazu generatorowego, przyrządzonych w takim stosunku, że po przeprowadzeniu szeregu potrzebnych zabiegów otrzymuje się wprost gotową do syntezy amonjaku mieszaninę  $N_2 + 3H_2$ .

Zabiegi, stosowane do tego celu są następujące:

1. Katalityczne utlenianie CO zapomocą pary wodnej na  $CO_2$ .

2. Wymywanie  $CO_2$  pod ciśnieniem zapomocą wody i usuwanie resztek  $CO_2$  roztworem wodorotlenku. Przy tej sposobności usuwa się również kwaśne zanieczyszczenia siarkowe.

3. Usuwanie reszty tlenku węgla nie przeprowadzonego na dwutlenek. Uskutecznia się to również pod ciśnieniem przy pomocy amonjalkalnego roztworu mrówczanu miedziawego, który wiąże tlenek węgla na nietrwałe połączenie, dające się przez ogrzanie i zmniejszenie ciśnienia tlenku węgla nad roztworem rozłożyć z powrotem na wolny CO i na mrówczan miedziawy. Ten ostatni podlega więc stale regeneracji a tylko nieuniknione małe straty pokrywa się przez doprowadzanie nowych ilości odczynnika. W pewnym okresie rozwoju metody próbowano zastosować do usuwania resztek CO wodorotlenek sodowy, odstąpiono jednak od tego, nie widząc zastosowania dla powstającego przytem mrówczanu sodu.

Powyższe trzy operacje wystarczają do usunięcia z mieszaniny gazowej wszystkich szkodliwych zanieczyszczeń. Ponieważ oczyszczenie odbywa się pod ciśnieniem, więc przy niskiej temperaturze także i prężność cząstkowa pary wodnej w mieszaninie gazowej pozostaje minimalna. Zanieczyszczenia takie jak metan lub argon nie dają się tą drogą usunąć i gromadząc się w mieszaninie gazowej wskutek doprowadzenia coraz nowych ilości mogą obniżać wydajność syntezy amonjaku. Przez stałe odprowadzenie pewnej ilości gazów z aparatury można utrzymać stężenie tych zanieczyszczeń na odpowiednim nieszkodliwym poziomie<sup>1)</sup>.

Z powodu trudności, jakie przedstawia usuwanie metanu, metodę powyższą można stosować

<sup>1)</sup> Bliższe szczegóły w publikacji autora p. t.: Nieco o procesach w odnawianem środowisku gazowem. Przemysł Chem. 8. 181. (1924).

tylko do gazu wodnego, zawierającego odrazu minimalne ilości węglowodorów. Zwyczajnie tego rodzaju gaz wodny otrzymuje się z koksu. W ostatnich latach podobno powiodło się Ba-dzeńskiej Fabryce Aniliny i Sody otrzymanie gazu wodnego także z węgla brunatnego, co wpłynie na dalsze obniżenie kosztów otrzymywania wodoru. Jednak i przy zastosowaniu koksu jako surowca sposób ten pozwala otrzymać wodór taniej niż zapomocą elektrolizy, przy-czem na 1 kg związanego azotu wystarcza 0,9 kg koksu jako surowca wodorowego.

### Wodór z gazów koksownianych.

Inicjatorem wyzyskania do syntezy amonjaku wodoru, zawartego w gazach koksownianych, był we Francji George Claude zaś w Niem-czech J. Bronn<sup>1)</sup>.

Przeciętny skład gazów koksownianych jest następujący:

$H_2$	— 45 — 57 %
$CH_4$	— 30 — 18 %
$C_2H_4$	— 1 — 2,5 %
$C_6H_6$	około 0,5 %
$NH_3$	„ 1,3 %
$H_2S$	„ 0,5 %
$O_2$	„ 1,0 %
$CO_2$	„ 2 — 4 %
CO	„ 3,5 — 7 %
$N_2$	„ 7 — 20 %

W wielu okręgach przemysłowych, bogatych w koksownie gaz ten jest używany jako materiał opałowy a cena jego n. p. w Westfalji wynosi 1,5 feniga (3 grosze) za 1  $m^3$ , przedstawiający wartość opałową około 4600 kal. Z tego na wodór zawarty w gazie wypada zaledwie 30% całej wartości opałowej, podczas gdy resztę zawdzięcza gaz obecności węglowodorów.

Wydawało się zatem korzystnem wyosobnić z tej mieszaniny wodór dla celów technicznych a tylko inne składniki zużytkować dla celów opałowych.

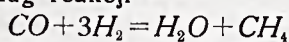
Przy opracowaniu tego problemu napotkano różne trudności. Przedewszystkiem niektóre ze składników wydzielały się w formie stałej, powodując zatykanie się aparatury. Następnie występowały trudności przy całkowitem usuwa-

<sup>1)</sup> J. Bronn: Zerlegung der Koksofengase durch Tiefkühlung. Z. komprimierte flüssige Gase. Pressluft-Ind. 26. 25. (1926). Z. 5, 7 i 8. Nadto w Chemiker Ztg. 37. 922. (1926).

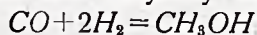
niu takich składników jak n. p. metan a zwłaszcza tlenek węgla. Ostatecznie wypracowano dwie niezależne od siebie metody, pozwalające wyosabniać wodór z gazów koksownianych na wielką skalę.

Zanieczyszczenia, mające tendencję do wydzielania się przy oziębianiu w stanie stałym, jak  $CO_2$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_2H_2$ , usuwa się przez wymycie wodą pod ciśnieniem. (Resztki  $CO_2$  ewentualnie wodorotlenkiem). Inne składniki wymraża się również pod ciśnieniem i oddziela w stanie płynnym od nieskroplonej reszty. Metoda Claude'a posługuje się przy wymrażaniu częściowo ekspansją z wyzyskaniem pracy ekspandującego gazu. Metoda Linde-Bronn posługuje się chłodzeniem zewnętrznym.

I jedną i drugą drogą dochodzi się do gazu, zawierającego oprócz wodoru tylko małe ilości  $CO$  i jeszcze mniejsze ilości metanu. W metodzie Claude'a ilości te znacznie mniejsze niż w metodzie Linde-Bronn z powodu oziębiania do niższej temperatury. Resztki tlenu węgla usuwa Claude, przeprowadzając je katalitycznie na nieszkodliwy w małych ilościach metan według reakcji



albo też na alkohol metylowy według reakcji



Natomiast Linde wymywa tlenek węgla w przeciwnym kierunku skroplonym azotem, usuwając tą drogą równocześnie resztki metanu, argonu i tlenu.

Równocześnie azot, parujący częściowo, wchodzi na miejsce wymytych zanieczyszczeń i w ten sposób otrzymuje się mieszaninę azotu i wodoru, zawierającą zwykle nieco mniej azotu niż potrzeba do reakcji, tak że brakującą ilość uzupełnia się przez dodanie azotu aż do osiągnięcia wymaganego ciężaru właściwego mieszaniny.

Metoda Lindego ma tę wielką zaletę, że pozwala na wyeliminowanie z wodoru wszelkich szkodliwych albo choćby tylko niepotrzebnych zanieczyszczeń, umożliwiając przez to prawie ilościowe przeprowadzenie przyrządzonej mieszaniny  $N_2 + 3H_2$  na amonjak. — Oczywiście samo wymywanie płynnym azotem można stosować także do ostatecznego czyszczenia wodoru, otrzymanego ewentualnie innym sposobem.

Wszystkie opisane tutaj metody otrzymywania wodoru związane są z surowcami lub źródłami energii niezbyt rozpowszechnionymi.

Potrzeba innych surowców wodorowych.

Gdyby tylko na nich mógł się opierać przemysł azotowy, musiałby jego rozwój być możliwy tylko w pewnych centrach przemysłowych. Tymczasem przemysł ten jako podstawa rolnictwa i równocześnie warunek skutecznej obrony Państwa jest niezbędny dla samodzielnego rozwoju gospodarczego każdego organizmu państwowego. Państwa o charakterze rolniczym nie mogą być zależne od dostaw nawozów azotowych z państw uprzemysłowionych, naraziłyby się bowiem w ten sposób na zacofanie pod względem gospodarczym, dzięki tendencji państw innych popierania swego rolnictwa tak zapomocą niskich cen nawozów azotowych jak i ceł importowych na produkty rolne.

Ważny z tego powodu jest fakt, że na zasadzie opisanych sposobów otrzymywania wodoru można skonstruować metodę, pozwalającą otrzymać wodór z dowolnego, nawet najmniej wartościowego paliwa.

Ale nie tylko z tego powodu przypisuję tej możliwości duże znaczenie. Pozwala ona na racjonalne wyjście z pewnych niepokojących problemów natury społecznej.

Wszędzie obserwuje się koncentrację ludności w okręgach przemysłowych, wieś zaś ma tendencję do wyludniania się. Opieranie nowych gałęzi przemysłowych na przemysłach już istniejących, sprzyja tworzeniu się coraz większych skupień ludności. Tylko równomiernie uprzemysłowienie średnio zaludnionych obszarów rolniczych może być środkiem zapobiegawczym przeciwko koncentracji ludności w okręgach przemysłowych, pociągającej za sobą wzrost różnic społecznych i wynikającego stąd niezadowolenia.

Dlaczego więc przynajmniej tego przemysłu, który na to pozwala, nie starać się rozmieścić równomiernie po całym kraju. Przemysł azotowy najbardziej nadaje się do tego, aby stać się takim przemysłem powszechnym. Gdziekolwiek bowiem jest do dyspozycji opał, powietrze i woda, a więc gdzie tylko człowiek może żyć, tam może też powstać przemysł azotowy i tam też jest on potrzebny dla powiększenia i ułatwienia produkcji rolnej.

Zasadę tę umotywowałem wystarczająco w publikacji p. t. Przemysł azotowy na surowcach rolnych<sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> Przemysł Chem. 11. 259. (1927).

### Wyrób wodoru z torfu lub dowolnego paliwa z uwzględnieniem gazowania w tlenie.

Dla realizacji tej zasady można zużytkować paliwo wszelkiego rodzaju a jednym najczęściej spotykanych gatunków paliwa jest torf.

Zużytkowanie torfu dla celów fabrykacji związków azotowych uważa za szczególnie ważne dla Polski prof. I. Mościcki, który w swojej publikacji p. t. „W sprawie azotowej w Polsce“<sup>1)</sup> pisze między innymi:

„Na tem miejscu zwracam z całym naciskiem uwagę, że z punktu widzenia obrony kraju metoda ta (t. j. gazowanie paliwa w generatorach z wyzyskaniem zawartego w niem amonjaku) posiada wyjątkowe znaczenie, ponieważ da się zastosować do torfu, a zatem ze względu na rozmieszczone po kraju torfowiska fabryka może być postawiona w dogodnym odpowiednio dobranem miejscu, może być niezależniona od dowozu węgla, którego główne złoża są rozmieszczone w bliskości granic państwa“.

Aby umożliwić wyzyskanie torfu lub jakiegokolwiek innego paliwa do wyrobu wodoru, trzeba pokonać dwie trudności:

1. Ominąć wprowadzanie azotu do gazu podczas gazowania paliwa.
2. Unieszkodliwić zanieczyszczenia powstające zawsze przy gazowaniu paliwa, zawierającego dużo części lotnych.

Zagadnienie pod 1 daje się rozwiązać dwójako. Pierwszy sposób polega na wytwarzaniu tak zwanego gazu podwójnego, o którym pisał już 10 lat temu na tem miejscu<sup>1)</sup> Inż. A. Lewalski.

Zasada otrzymywania gazu podwójnego jest ta sama, jaką stosuje się przy wyrobie gazu wodnego z koksu, a więc jest to perjodyczne rozżarzanie zawartości generatora i następnie zużytkowanie nagromadzonego ciepła do rozkładu pary wodnej na gaz nie zawierający azotu. O ile koks lub antracyt dają się łatwo w ten sposób gazować, o tyle zużytkowanie innego paliwa do tego celu możliwe jest dopiero przy zastosowaniu szczególnie skonstruowanych generatorów. W ostatnich czasach

technika gazowania osiągnęła taki stopień doskonałości, że tak z różnych rodzajów węgla, jak i z torfu można otrzymywać gaz prawie bezazotowy.

Skład takiego gazu może być według Lewalskiego (l. c.) następujący:

$H_2$	--	52%
$CO$	—	33%
$CH_4$	—	6%
$C_nH_{2n}$	—	1%
$CO_2$	—	4%
$N_2$	—	4%

Firma Allgemeine Vergasungs-Gesellschaft Berlin-Halensee zechciała dostarczyć piszącemu te słowa danych, jakie uzyskuje się w budowanych przez nią generatorach na gaz podwójny z torfu, zawierającego 25% wilgoci.

Według tych dat jedna tona torfu suszonego daje 600  $m^3$  gazu o wartości opałowej 3000  $Kal/m^3$  i o zawartości wodoru 42% obj.

Brak azotu w gazie podwójnym opłaca się niedogodnością związaną z tem, że ruch generatora jest perjodyczny, oraz dość małym wyzyskaniem ciepła.

Drugi sposób, prowadzący do wyeliminowania azotu z gazu jest to gazowanie tlenem, które było omawiane wielokrotnie<sup>1)</sup>, które jednak dziwnym zbiegiem okoliczności dotąd na większą skalę nie zyskało należnego mu rozpowszechnienia.

Przy gazowaniu węgla lub innego paliwa na gaz mieszany potrzeba około 0,25 objętości tlenu na 1 objętość produktów gazowania z potrąceniem towarzyszącego im azotu.

N. p. w generatorze Pintscha z rusztem obrotowym uzyskano z brykietów gaz mieszany o składzie następującym<sup>2)</sup>:

$CO_2$	=	7,7%
$C_nH_{2n}$	=	0,7%
$CO$	=	25,5%
$CH_4$	=	3,3%
$H_2$	=	15,7%
$N_2$	=	47,1%

Przy gazowaniu węgla westfalskiego metodą Mond'a stosując na 1 tonę węgla 2250  $m^3$  powietrza i 2400  $kg$  (= 3000  $m^3$ ) pary<sup>3)</sup> otrzymano 4960  $m^3$  gazu o składzie następującym:

<sup>1)</sup> Metan 3. 42 (1919). Gazowanie węgla w generatorach.

<sup>1)</sup> Mühlert u. Drews. Technische Gase. 261.

<sup>2)</sup> Wirth Brennstoffchemie 352.

<sup>3)</sup> Wirth Brennstoffchemie 356.

$CO_2$	= 15,50 %
$C_nH_{2n}$	= 0,15 %
$CO$	= 12,60 %
$CH_4$	= 2,90 %
$H_2$	= 26,00 %
$N_2$	= 42,85 %

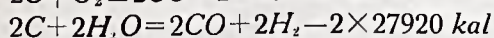
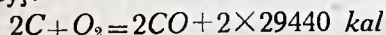
Z torfu, zawierającego 49% wody, otrzymano w Dumfries (Szkocja) w generatorach Mond'a<sup>1)</sup> gaz następujący:

$CO_2$	— 17 %
$CO$	— 14,8 %
$H_2$	— 23,7 %
$CH_4$	— 2,2 %
$N_2$ reszta	= 42,3

Według doświadczeń Bone i Wheeler'a<sup>2)</sup> zużycie powietrza na 1 kg węgla w generatorze wobec pracy wodnej zmienia się w niewielkich granicach zależnie od ilości użytej pary. Biorąc 0,55 kg pary (t. j. 0,685 m<sup>3</sup>) na 1 kg węgla otrzymali ci badacze gaz o składzie:

$CO_2$	= 6,95 %
$CO$	= 25,40 %
$H_2$	= 18,30 %
$CH_4$	= 3,40 %
$N_2$	= 45,90 %

W przytoczonych tutaj przykładach gazowania stosunek objętości palnych składników gazu do objętości zużytego tlenu (obliczonego z zawartości azotu) znajduje się w granicach 3,74—4,10. Gdyby się więc w tych samych warunkach przeprowadziło gazowanie zapomocą czystego tlenu w obecności pary, otrzymałoby się 3,74—4,10 objętości palnych składników gazu z jednej objętości tlenu. Teoretycznie należałoby się spodziewać lepszych wyników. W razie zupełnego wyzyskania ciepła spalania węgla na  $CO$  do rozkładu pary wodnej według reakcji:



należałoby się spodziewać 6 m<sup>3</sup> mieszaniny  $CO$  i  $H_2$  z 1 m<sup>3</sup> tlenu. Przy gazowaniu paliwa, zawierającego dużo lotnych składników, zużywa się jednak część ciepła na przeprowadzenie suchej dystylacji, co zaciemnia całkowity obraz procesu.

W każdym razie można powiedzieć, że proces gazowania mieszaniną tlenu i pary wodnej da niegorsze, a raczej lepsze rezultaty, niż gazowanie powietrzem i parą. Azot bowiem obniża

i temperaturę w generatorze i stężenie aktywnych gazów, co razem może tylko niekorzystnie wpływać na proces.

Na podstawie przytoczonych dat można więc śmiało twierdzić, że gazując zapomocą mieszaniny tlenu i pary wodnej węgiel, torf, drzewo czy też inny materiał opałowy, zawierający węgiel, możemy otrzymać z jednej objętości tlenu przeszło 4 objętości gazu, z czego do czterech objętości gazów palnych. N. p. opierając się na przytoczonych ostatnio rezultatach Bone i Wheeler'a możnaby otrzymać z węgla tak jak i z torfu przy pomocy 1 m<sup>3</sup> tlenu wobec pary wodnej 4,7 m<sup>3</sup> gazu o składzie następującym:

12,8 %	$CO_2$
47,0 %	$CO$
33,9 %	$H_2$
6,3 %	$CH_4$

Widać, że gazowanie w tlenie daje gaz na ogół podobny do gazu podwójnego, tylko stosunek  $CO$  i  $H_2$  jest w obu gazach prawie odwrotny. Decydujący wpływ na wybór między temi sposobami ma koszt otrzymania tlenu.

Według pracy F. Pollitzer'a p. t. „Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff und ihre Wirtschaftlichkeit“<sup>1)</sup> można z kosztem otrzymywania tlenu przez frakcjonowanie skroplonego powietrza zejść do 0,66 konia przez godzinę na 1 m<sup>3</sup> tlenu, mierzony w warunkach normalnych. W wykonanych instalacjach Pollitzer przyjmuje w najlepszym razie zużycie 0,75 KMG na 1 m<sup>3</sup>. W ofercie firmy L'Air Liquide, przysłanej autorowi niniejszego, są daty, wskazujące na zużycie 0,92 KMG na 1 m<sup>3</sup> tlenu.

Przyjmując tę ostatnią cyfrę i przeliczając ją na kalorie, można bez optymizmu powiedzieć, że 1 m<sup>3</sup> tlenu daje się uzyskać zapomocą maszyn, pędzonych motorem gazowym, kosztem 2500 kaloryj, zawartych w gazie. Ten sam zaś 1 m<sup>3</sup> tlenu wytworzyć może z paliwa stałego, jak poprzednio obliczono, 4,7 m<sup>3</sup> gazu o łącznej wartości 12580 kaloryj.

Zapotrzebowanie tlenu do gazowania może więc być pokryte kosztem 20% gazu, przy pomocy tlenu otrzymanego.

Może w wielu wypadkach nie opłaca się budować fabryki tlenu dla gazowania paliwa,

<sup>1)</sup> Ch. Pluvillage: Engrais azotés et organiques. 125.

<sup>2)</sup> Muhlert und Drews. Technische Gase. 192.

<sup>1)</sup> Ber. Fachausschüsse Ver. deut. Eisenhüttenleute. Maschinenausschuss. Nr. 26. luty 1925.

jeżeli można ten sam rezultat osiągnąć bez użycia tlenu w gazie podwójnym tracąc 20—30% wartości opałowej węgla.

Już jednak z torfem rzecz się ma inaczej. Gaz podwójny z torfu da się otrzymać zaledwie z około 50%-ową wydajnością cieplną. Według cytowanej oferty firmy Allgemeine Vergasungs Gesellschaft z jednej tony torfu o 25% wilgoci dostaje się 600 m<sup>3</sup> gazu o wartości kalorycznej 3000 kal/m<sup>3</sup>. Wartość opałową takiego torfu należy oceniać na 3850 kal/kg. Jest to więc tylko 46,7% wyzyskania ciepła. Datę tę można wprawdzie nieco poprawić, gdy się uwzględni także smołę, ale pozostanie zawsze rezultat niezbyt zachęcający.

W procesie generatorowym Monda osiąga się z powietrzem 65% energii cieplnej torfu w gazie, co przy użyciu tlenu z pewnością da się podnieść przynajmniej na 70%. Odliczając od tego 14% na wyrób tlenu, dochodzi się bądź co bądź do wydajności 56% t. j. znacznie wyższej, niż przez gaz podwójny. W przemyśle azotowym warunki układają się bezwzględnie korzystniej dla gazowania przy pomocy tlenu. Jeżeli raz ma się do czynienia ze skraplaniem powietrza, wtedy powiększenie tej aparatury do rozmiarów, podyktowanych zapotrzebowaniem tlenu, spowoduje tylko zwiększone zużycie energii, a nie zwiększy robocizny i kosztów nadzoru. Koszt urządzenia również nie wzrośnie proporcjonalnie do zwiększonej przeróbki powietrza. Natomiast uzyska się uproszczenie w samym procesie gazowania, który z perjodycznego dla gazu podwójnego stanie się ciągłym.

Davis<sup>1)</sup> oblicza, że przy cenie tlenu 3 dolary za tonnę t. j. około 3,7 grosza za 1 m<sup>3</sup> cena 10.000 kaloryj w węglowym gazie generatorowym, otrzymanym zapomocą tlenu i pary wodnej będzie blisko dwą razy niższa niż w gazie wodnym otrzymanym z koksu.

Otóż F. Pollitzer w cytowanej pracy dowodzi, że w obecnych warunkach cen 1 m<sup>3</sup> tlenu przy cenie energii równej 2,5 feniga za konia/godzinę (t. j. 5 groszy) może wynosić 3 fenigi (6 groszy) za 1 m<sup>3</sup> w wielkich instalacjach. Jednak w przemyśle azotowym można tę kalkulację przeprowadzić korzystniej i powiedzieć, że cena 1 m<sup>3</sup> tlenu jest nie większa od sumy kosztów kapitału (t. j. oprocentowa-

nie + amortyzacja) i kosztów paliwa, przypadających na 1 m<sup>3</sup> tlenu. Przyjmując koszt aparatury na 200 m<sup>3</sup> tlenu na godzinę według oferty L'Air Liquide na 250000 zł., amortyzację 10 letnią i oprocentowanie 8%, a nadto koszt paliwa stałego w wielkiej masie 2 grosze za 10.000 kaloryj, dojdziemy w ten sposób do ceny 3,6 grosza za 1 m<sup>3</sup> tlenu, a więc do takiej, przy której Davis ocenia dwa razy korzystniej gazowanie zapomocą tlenu i pary wodnej w porównaniu z wyrobem gazu wodnego z koksu.

Opierając się na powyższych wywodach, dochodzimy do wniosku, że wyeliminowanie azotu przy gazowaniu paliwa dla wyrobu wodoru w przemyśle azotowym najwygodniej jest przeprowadzić, stosując gazowanie paliwa zapomocą mieszaniny tlenu i pary wodnej.

Drugim zagadnieniem jest usunięcie zanieczyszczeń i wyosobnienie wodoru z gazu. Z poprzedniego omówienia różnych metod otrzymywania wodoru wynika, że usuwanie CO jest najekonomiczniejsze przy zastosowaniu katalitycznego utleniania zapomocą pary wodnej na CO<sub>2</sub> z równoczesnym otrzymaniem wodoru, zaś ostateczne czyszczenie najskuteczniej daje się przeprowadzić przy niskich temperaturach, a więc albo metodą Claude'a, albo metodą Linde'go. Należy więc do otrzymanego w generatorze gazu zastosować kolejno katalizę i (po usunięciu CO<sub>2</sub>) wymrożenie wszystkich zanieczyszczeń, połączone ewentualnie z wymyciem reszty tlenku węgla zapomocą płynnego azotu. Wybierzemy tutaj sposób Linde'go, a nie sposób Claude'a nie z tego powodu, jakoby ten drugi miał dawać gorsze rezultaty, a tylko dlatego, że stanąwszy już raz na stanowisku konieczności wyrobu dużych ilości tlenu, wybieramy metodę, zużywającą więcej azotu, którego będzie w fabryce poddostatkiem. Zresztą według wiadomości prywatnych, Claude zamierza również wprowadzić wymywanie wodoru azotem.

W tych warunkach nie zależy na bardzo daleko idącym utlenieniu CO na CO<sub>2</sub>, jeżeli takie utlenianie miałoby powodować pewne trudności albo zwiększone koszty. Wystarcza w zupełności, jeżeli ilość CO spadnie do normy spotykanej w gazach koksowniczych t. j. 5—7%.

Ażeby ustalić warunki, w jakich należy katalizę wykonać celem uzyskania takiego stężenia tlenku węgla, przyjmijmy naprzód pewną temperaturę reakcji. Najodpowiedniejszą tem-

<sup>1)</sup> Iron Age 112, 717 (1923).

peraturą wydaje się 450°, przy której i stan równowagi jest korzystny i szybkość reakcji duża. Załączony wykres podaje osiągalne w stanie równowagi stężenia CO w gazie po przeprowadzeniu katalizy i po skropleniu pary wodnej dla trzech temperatur reakcji t. j. 420°, 450° i 480°C.

420°	450°	480°	
10,4%	11,9%	14,0%	0,5 $\frac{\text{obj. pary}}{1 \text{ obj. gazu}}$
5,2 „	6,5 „	7,9 „	0,8 „
2,9 „	3,7 „	4,8 „	1,2 „
2,2 „	2,8 „	3,7 „	1,5 „

Ażeby dojść do stanu równowagi, trzeba pozostawiać mieszaninę bardzo długo w zetknięciu z katalizatorem. W rzeczywistości więc musimy przeprowadzać katalizę w korzystniejszych dla reakcji warunkach, niż ustalone dla obranego punktu na wykresie, jeżeli chcemy szybko dojść do żądanego stężenia CO.

Od warunków, w jakich kataliza się odbywa i od aktywności katalizatora zależy pojemność aparatury, konieczna dla osiągnięcia żądanych wyników. Aktywność katalizatora daje się regulować w szerokich granicach sposobem otrzymywania oraz wielkością ziarn.

Stosując równanie, przytoczone przezemnie w cytowanej ostatnio publikacji o katalizatorach, możemy obliczyć ilość katalizatora potrzebną do osiągnięcia celu, chociaż ten katalizator był badany w innych okolicznościach, byleby tylko przy tej samej temperaturze.

Dla przykładu spróbujmy wyliczyć, ile katalizatora trzeba zastosować na 100 m<sup>3</sup>/godz. wymienionego gazu tlenowo-generatorowego, ażeby przy stosunku 1,2 objętości pary na 1 objętość gazu osiągnąć przy temperaturze 450° nie więcej jak 4,2% tlenku węgla po katalizie, jeżeli zapomocą tego samego katalizatora osiąga się 3% CO przy 450°, wychodząc z gazu wodnego o składzie 50% H<sub>2</sub>, 40% CO, 6% CO<sub>2</sub> i 4% N<sub>2</sub> i przy użyciu 1,5 kg t. j. 1,87 obj. pary na 1 obj. gazu, stosując 250 kg katalizatora na 100 m<sup>3</sup> gazu wodnego na godzinę.

Wychodząc z podanego przezemnie równania na charakterystykę katalizatora „b”, która dla danej temperatury jest wielkością stałą (o ile oczywiście abstrahujemy od stopniowego, powolnego zatruwania się katalizatora), wtedy mamy dla dwóch różnych gazów, oznaczonych przez „x” i „ξ”:

$$\frac{Vx}{(K-1) \cdot (x_1 - x_2)} \log \frac{x - x_2}{x - x_1} \cdot \frac{x_0 - x_1}{x_0 - x_2} = \frac{V\xi}{(K-1) \cdot (\xi_1 - \xi_2)} \log \frac{\xi - \xi_2}{\xi - \xi_1} \cdot \frac{\xi_0 - \xi_1}{\xi_0 - \xi_2}$$

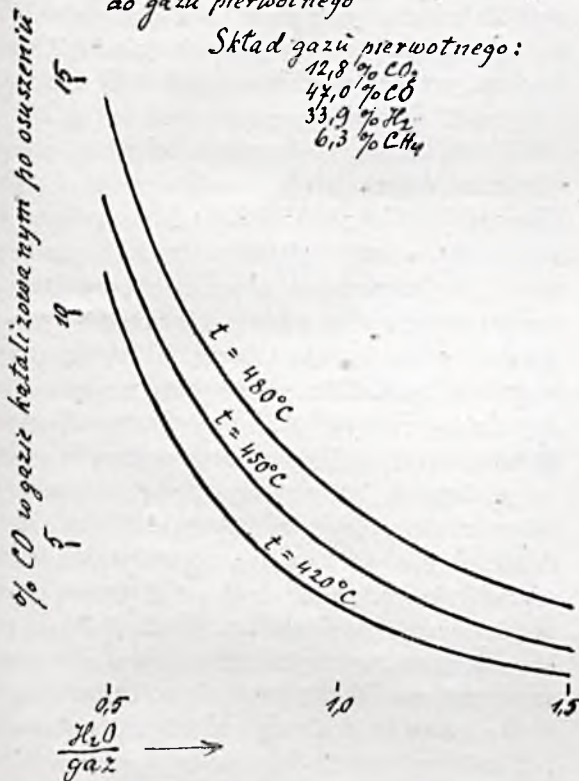
czyli szukane  $V\xi =$

$$Vx \cdot \left( \frac{\xi_1 - \xi_2}{x_1 - x_2} \right) \cdot \frac{\log \frac{x - x_2}{x - x_1} \cdot \frac{x_0 - x_1}{x_0 - x_2}}{\log \frac{\xi - \xi_2}{\xi - \xi_1} \cdot \frac{\xi_0 - \xi_1}{\xi_0 - \xi_2}} \quad (1)$$

*Zależność między najniższą osiągalną przy katalizie zawartością CO a stosunkiem objętościowym pary wodnej do gazu pierwotnego*

*Skład gazu pierwotnego:*

*12,8% CO<sub>2</sub>  
47,0% CO  
33,9% H<sub>2</sub>  
6,3% CH<sub>4</sub>*



Wykres 1.

Dane te znaleziono z równania

$$-\log K = \frac{2116}{T} + 0,783 \log T - 4,3 \cdot 10^{-4} T$$

w sposób podany w mojej publikacji o katalizatorach<sup>1)</sup> dla gazu o składzie początkowym 12,8% CO<sub>2</sub>, 47,0% CO, 33,9% H<sub>2</sub> i 6,3% CH<sub>4</sub>. Stałą K przedstawia w tym wypadku

$$\text{równanie } K = \frac{H_2 \cdot CO_2}{CO \cdot H_2O}$$

Widzimy, że przy 450° kataliza ustaje, gdy przy stosunkach objętości pary H<sub>2</sub>O do pierwotnego gazu podanych poniżej, % CO wynosi przy

<sup>1)</sup> W. Dominik: Przyczynki do studiów nad katalizatorami. Przemysł Chem. 12. 229. (1928).

Obliczając w sposób podany w cytowanej pracy  $x_0$ ,  $x$ ,  $x_1$  i  $x_2$  dla wymienionej mieszaniny gazu wodnego i pary oraz  $\xi_0$ ,  $\xi$ ,  $\xi_1$  i  $\xi_2$  dla gazu tlenowo-generatorowego i pary, dochodzimy do wartości następujących:

$$\begin{array}{ll} x_0 = 0,0209 & \xi_0 = 0,0582 \\ x_1 = 0,7908 & \xi_1 = 0,7353 \\ x_2 = 0,1514 & \xi_2 = 0,2479 \\ x = 0,1460 & \xi = 0,2449 \end{array}$$

Podstawiając znalezione wartości w równanie (1) znajdujemy, że

$$V\xi = 0,5995 Vx$$

„ $V$ ” oznacza sumaryczną objętość gazu i pary w  $cm^3$ , przechodzącą w ciągu jednej godziny przez przestrzeń, w której znajduje się 1 gram katalizatora. Ponieważ chodzi nam o ilość katalizatora, potrzebną na 100  $m^3$  gazu na godzinę, przyczem w jednym wypadku ze 100  $m^3$  powstaje po dodaniu pary 100+187=287  $m^3$ , w drugim zaś 100+120=220  $m^3$ , łatwo znajdujemy, że ilość katalizatora szukana  $k$  musi się równać:

$$k\xi = kx \cdot \frac{Vx}{V\xi} \cdot \frac{O\xi}{Ox} \dots \dots \dots (2)$$

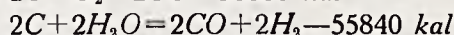
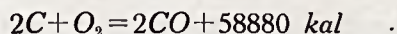
gdzie  $O$  oznacza objętość gazu i pary, odpowiadającą 100  $m^3$  gazu. Uwzględniając, że

$$Vx = \frac{100000 + 187000}{250} = 1148, \text{ zaś } kx = 250, \text{ znaj-}$$

dujemy, że  $k\xi = 321$  czyli, że na 100  $m^3$ /godz. gazu tlenowego o przytoczonym składzie i w przytoczonych warunkach potrzeba 321  $kg$  katalizatora o wymienionych własnościach. Z poprzednio przeprowadzonego rachunku wynika godną uwagi rzecz, że ilość użytej pary da się przy katalizie do pewnego stopnia regulować ilością katalizatora i odwrotnie.

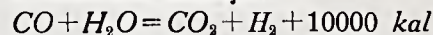
Zużycie pary do katalizy jest czynnikiem bardzo ważnym przy katalitycznym otrzymaniu wodoru. Na 1  $m^3$  gazu, potrzeba według przyjętych założeń 1,2  $m^3$  t. j. 0,97  $kg$  pary wodnej. Ilość ta odpowiada prężności pary 414,5  $mm$  słupa rtęci. Jest to prężność prawie równa prężności pary wodnej nasyconej przy 84°. Przez zastosowanie odpowiedniego postępowania przy czyszczeniu gazu generatorowego można łatwo osiągnąć to, że katalizę wykonuje się bez dodawania dodatkowej ilości pary poza tą, którą użyło się w nadmiarze do generatora.

W generatorze potrzeba do reakcji dwie objętości pary na jedną objętość tlenu stosownie do równań:



Równocześnie wiemy, że 1 obj. tlenu daje 4 obj. gazu tlenowo-generatorowego. Na jedną objętość gazu zużywa się więc 0,5 objętości pary. Dodając to do wyprowadzonej poprzednio liczby 1,2  $m^3$  na 1  $m^3$  gazu, dochodzimy do całkowitego zapotrzebowania 1,7  $m^3$  lub 1,37  $kg$  pary na 1  $m^3$  gazu. Ta objętość da po katalizie 1,41  $m^3$  gazu, zawierającego 0,75  $m^3$  wodoru. Odliczając z tego 0,05  $m^3$  gazu na straty przy dalszym czyszczeniu i uwzględniając, że na 1  $kg$  związanego  $N_2$  potrzeba około 2,5  $m^3$  wodoru, wyliczamy całkowite zużycie 4,93  $kg$  pary na 1  $kg$  związanego azotu.

Ważną rolę przy katalizie odgrywa egzotermiczność reakcji:



Ciepło reakcji jest tak znaczne, że podczas reakcji może nastąpić poważne podwyższenie temperatury, co powoduje niekorzystne przesunięcie w stanie równowagi i hamuje przebieg katalizy. Kataliza w pierwotnym wykonaniu Badeńskiej Fabryki Aniliny i Sody odbywała się wobec tak dużego nadmiaru pary wodnej, że podwyżka temperatury była nieznaczna. Równocześnie osiągało się niskie koncentracje tlenu węgla po katalizie, co ułatwiało dalsze czyszczenie wodoru na drodze chemicznej. Przy zastosowaniu czyszczenia metodą Lindego nie zależy na bardzo małym stężeniu  $CO$  przed czyszczeniem. Dlatego też nie potrzeba używać wielkiego nadmiaru pary. Natomiast aparatura do katalizy winna być tak skonstruowana, ażeby przez odpowiednie chłodzenie nie dopuścić do nadmiernego podwyższenia temperatury w przestrzeni katalizacyjnej. Znając ciepło właściwe gazów, wchodzących w skład mieszaniny, łatwo obliczyć dla danych warunków spodziewane podwyższenie temperatury. W omawianym wypadku na 100 litrów gazu pierwotnego mamy po katalizie:

przedstawiających przy 400° pojemność cieplną	Ilość moli	$C_p$	Pojemn. cieplna.
53,8 l $CO_2$	„	2,4.11,4 =	27,36 kal.
80,9 l $CO + H_2$	„	3,61.7,15 =	25,81 „
6,5 l $CH_4$	„	0,29.11,5 =	3,33 „
79,0 l $H_2O$	„	3,52. 8,7 =	30,62 „
Razem czyni to pojemność cieplną 87,12 kal.			
W reakcję ma wejść 41 l $CO$ t. j. 1,83 cząsteczki gramowej, co dostarczyłoby 18300 kal.			
Stąd oblicza się spodziewane podwyższenie			



temperatury 210°. Oczywiście, gdyby nie było odpowiedniego chłodzenia, reakcja zatrzymałaby się przy pewnej pośredniej temperaturze, osiągnąwszy odpowiadający tej temperaturze stan równowagi.

Jak widać z poprzednich rozważań, są do dyspozycji wszelkie dane, pozwalające tlenek węgla w danym gazie wyzyskać do redukcji pary wodnej na wodór. Równocześnie powstaje z tlenku węgla łatwo usuwalny przez wymycie wodą dwutlenek węgla. Pozostają tylko małe ilości tlenku węgla, dające się w sposób wygodny usunąć po wymroźeniu metanu przez wymycie płynnym azotem.

Samo wymrażanie i wymywanie będzie się o tyle różnić od wymywania gazu koksownianego, że frakcji etylenowej nie będzie ze względu na bardzo małą zawartość wyższych węglowodorów w gazie tlenowo-generatorowym. Etylen i jego homologi przejdą w zupełności do frakcji metanowej, która w porównaniu z taką frakcją z gazu koksownianego będzie również małą, odpowiednio do małej zawartości metanu w przerobionym gazie, zawartości wynoszącej zaledwie  $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{4}$  tego, co się znajduje w gazie koksownianym.

Rezultatem tych różnic będą musiały być w porównaniu ze zwyczajną metodą Lind-Bronn pewne zmiany, szczególnie w wymianie ciepła (zimna) między doprowadzaniem do czyszczenia, a już oczyszczonemi gazami. Zasada postępowania i podstawy obliczania aparatury pozostaną te same.

Omówione tutaj trzy fazy procesu t. j. gazowanie w mieszaninie tlenu i pary wodnej, kataliza otrzymanej mieszaniny gazowej z parą wodną na wodór i wreszcie oczyszczanie uzyskanego drogą katalizy gazu przez zastosowanie niskich temperatur i skroplonego azotu, tworzą zespół czynności, odznaczający się wykim stopniem samowystarczalności dzięki temu, że możliwe jest bardziej wszechstronne wyzyskanie każdego z procesów w połączeniu z innymi, niż przy wyłącznym stosowaniu jednego z nich.

Ponieważ zespół tych procesów daje możliwość otrzymania wodoru z każdego rodzaju paliwa, gdyż przy użyciu generatorów nawet tak mało wartościowe paliwo jak n. p. plewy ryżowe daje się przeprowadzić na gaz, wobec tego przez zastawanie opisanego zespołu uzyskuje się możliwość znormalizowania całkowitej

aparatury do otrzymywania wodoru, co oczywiście pociąga za sobą potaniecie jej wykonania, a zatem potaniecie kosztów otrzymywania wodoru.

Oczywiście tam, gdzie to będzie korzystne, można będzie stawać tylko część tej aparatury jak np. w wypadku zużytkowania gazów koksownianych, albo produktów katalitycznego rozkładu gazu ziemnego i t. p.

### Fabryka $NH_3$ na torfie.

Biorąc za podstawę opisany ostatnio sposób otrzymywania wodoru możemy rozejrzeć się, jakie możliwości jej zastosowania nastęrczałyby się w Polsce.

Jak zauważyłem na wstępie, łączną produkcję fabryk, opartych na węglu, istniejących i projektowanych w południowo-zachodnim zakątku Polski, można w niedługiej przyszłości oceniać na 80000 tonn związanego azotu, podczas gdy ogólne zapotrzebowanie przewidują pp. Płużański i Kwiatkowski na 182000 tonn. Dodam od siebie, że cyfra ostatnia wydaje mi się raczej za niską, bo odpowiada ona średniemu zużyciu 5 kg azotu na 1 ha powierzchni, podczas gdy są już kraje, w których zużycie przeciętne dochodzi do 50 kg N na hektar<sup>1)</sup>.

Należałoby więc na razie pomyśleć o stopniowym uruchomieniu produkcji około 100.000 tonn związanego azotu w postaci różnych nawozów azotowych. Produkcję tę należałoby przytem rozmieścić w różnych miejscowościach Państwa z powodów, o których już była mowa.

Mówiłem już na tem miejscu przed dwoma laty (l. c.) o możliwości oparcia przemysłu azotowego na surowcach rolnych. Przy zastosowaniu podanego tu sposobu otrzymywania wodoru, byłoby to łatwiejszem do zrealizowania, niż innymi drogami. Projekt ów jednak nie spotkał się z powszechnem uznaniem.

Innym sposobem rozwiązania tej samej sprawy byłoby wyzyskanie do tego celu rozrzuconych po całym kraju torfowisk.

Rozpatrzmy więc teraz projekt fabryki amonjaku na torfie. Jako jednostkę przyjmijmy

<sup>1)</sup> Według statystyki, podanej w „Chemiker Kalender“ na 1929, wynosiło w roku 1925 przeciętne zużycie azotu na hektar:

w Holandji . . . 42,9 kg N	w Anglii . . . 8 kg N
w Belgii . . . 35,4 „ „	we Francji . . . 7,7 „ „
w Niemczech . . 14,6 „ „	w Włoszech . . 2,7 „ „
w Japonji . . . 11,0 „ „	w Polsce . . . 1,3 „ „

aparaturę, produkującą 7 tonn związanego azotu na dzień. Odpowiada to mniej więcej najmniejszym jednostkom dla czyszczenia wodoru, budowanym przez firmę Linde według metody Linde-Bronn. Jednostki te zdolne są do przeróbki  $1500 m^3$  gazu surowego na godzinę i dają równocześnie  $1000 m^3$  gotowej do syntezy mieszaniny azotowo-wodorowej. Odpowiadającą mniej więcej tej produkcji jednostką dla syntezy  $NH_3$  jest jednostka Casale'go, dająca  $330 kg$  skroplonego amonjaku w ciągu godziny. Zapotrzebowanie energii mechanicznej rozdziela się na rozchód związany z czyszczeniem azotu, rozchód na syntezę amonjaku oraz na ogólne potrzeby ruchu.

Według publikacji R. Linde'go<sup>1)</sup> p. t. „Neueres aus dem Gebiet der Gaszerlegung mittels tiefer Temperatur“ z czyszczeniem wodoru metodą Linde-Bronn wiąże się następujące zużycie energii, liczone w owej publikacji na produkcję  $3000 m^3$  mieszaniny  $3H_2 + N_2$  na godzinę.

Ogólne zużycie . . . . . 2000 KM

Z tego na sprężanie azotu potrzebnego w procesie czyszczenia . . 600 „

Na sprężenie mieszaniny  $3H_2 + N_2$  z ciśnienia atmosferycznego do  $10 atm$  ciśnienia należy potrącić z sumy ogólnej . . . . . 433 „

Na dostarczenie  $750 m^3$  azotu do mieszaniny można również potrącić . . . . . 200 „

Stąd wynika, że samo czyszczenie wodoru kosztuje  $2000 - (433 + 200) = 1367$  „

Razem zaś t. j. dostarczenie azotu i wodoru do syntezy (ale pod ciśnieniem atmosferycznym), potrzeba na  $3000 m^3$  mieszaniny  $3H_2 + N_2 - 1567 KM$ . Teoretycznie wystarcza ta ilość gazu na związanie  $\frac{1}{3}$  cząsteczki kwintalowej azotu t. j.  $930 kg N$ . Z powodu różnych strat należy przyjąć wydajność o 10% niższą i wtedy dochodzimy do wniosku, że zużycie energii na dostarczenie wodoru i azotu z gazu, zawierającego 50% wodoru oraz powietrza wynosi na jeden  $kg$  związanego azotu . . . 1,85 KMG lub w zaokrągleniu i w przeliczeniu na energię elektryczną . 1,40 KWG

F. A. F. Pallemerts podaje w swojej cytowanej poprzednio publikacji p. t. Synthetic Ammonia Plant at Ostend znacznie niższe zu-

życie energii na ten cel. Mówi on, że w fabryce w Ostendzie zużycie energii na  $1 m^3$  wodoru pod ciśnieniem atmosferycznym wynosi  $0,246 KWG$ . Wraz z azotem wyniosłoby to około  $0,8 KWG$  na  $1 kg$  związanego azotu. Przyczyny tak niskiego zużycia należy szukać w wyzyskaniu ciepła parowania wyprodukowanego w stanie skroplonym amonjaku. Ciepło parowania tego amonjaku jest widocznie wyzyskiwane do chłodzenia gazów koksowniczych.

Według tej samej publikacji Pallemerts'a zużycie energii na syntezę amonjaku w małych jednostkach Casale'go wynosi  $1,22 KWG$  na sprężanie a  $0,27 KWG$  na ogrzewanie, licząc na  $1 kg NH_3$ . Przeliczając na  $1 kg N$ , dochodzi się do  $1,9 KWG$  całkowitego zużycia.

Ogółem potrzeba więc  $3,3 KWG$  na  $1 kg$  związanego azotu. Fabryka, produkująca  $300 kg$  związanego  $N$  na godzinę ( $2000$  tonn  $N$  rocznie) potrzebuje więc  $990 KW$  na ten cel. Dodając na wszelkie inne potrzeby fabryczne  $210 KW$ , dochodzimy przy tych założeniach zapotrzebowania energii takiej fabryki w wysokości  $1200 KW$ ,<sup>1)</sup> co czyni  $4 KWG$  na  $1 kg$  związanego azotu.

Licząc zużycie  $10 kg$  pary w turbinie parowej na  $1 KWG$  i przyjmując, że na  $1 kg$  pary potrzeba ilość torfu równoważną  $770 kal$  dochodzimy do zużycia  $2640 kg$  torfu dobrego suszonego o zawartości  $3850 kal/kg$  na godzinę lub  $63,36$  tonn na dzień.

Przy zastosowaniu motorów gazowych można przyjąć zużycie nie większe jak  $4500 kal$  na  $1 KWG$ , w tym razie więc zużycie torfu wyniosłoby tylko  $1540 kg$  na godzinę lub  $36,96$  tonn dziennie.

Do otrzymania wodoru należy nadto poddać gazowaniu dodatkową ilość torfu. Celem zorientowania się co do zużycia torfu na ten cel, weźmy przykład z praktyki, z którego możnaby obliczyć ile i jakiego gazu dostarcza 1 tona tego surowca. Weźmy n. p. wyniki gazowania

<sup>1)</sup> B. Waeser w swoim dziełku „Stickstoffindustrie“ str. 76. (wydawnictwo Technische Fortschritte) przytacza jako rezultat ruchu małej fabryczki, w Béthune, pracującej metodą Claude'a, zużycie  $4,5 KWG$  na  $1 kg$  amonjaku, czyli  $5,4 KWG$  na  $1 kg N$ . Korzystniejsze dane, do jakich dochodzi się w niniejszej publikacji, są jednak usprawiedliwione niższym ciśnieniem, lepszym wyzyskaniem ciepła i mniejszym zużyciem wodoru w systemie Casale'go, a nadto przeszło dwa razy większymi rozmiarami instalacji w porównaniu z fabryczką w Béthune.

<sup>1)</sup> Z. Ind. ges. Kälte, 34, z. 11 12 (1927).

torfu metodą Monda (z wyzyskaniem azotu jako  $NH_3$ ). Wirth w Brennstoffchemie podaje przykład następujący:

Z torfu o zawartości:

$H_2O$ . . . . .	48,5%
popiołu . . . . .	1,21%
składników lotnych . . . . .	33,14%
koksu . . . . .	17,15%
wartość opałowa . . . . .	2790 kal

uzyskano na 1 tonę surowca 1690  $m^3$  gazu.

o składzie następującym:

$CO_2$ . . . . .	18,40%
$C_nH_m$ . . . . .	0,25%
$O_2$ . . . . .	0,10%
$CO$ . . . . .	11,40%
$CH_4$ . . . . .	3,30%
$H_2$ . . . . .	23,30%
$N_2$ . . . . .	43,05%

Wartość opałowa tego gazu = 1265 kal/ $m^3$ .

Przypuśćmy, że powietrze potrzebne do gazowania zastąpimy tlenem, zachowując zresztą podobne warunki samego procesu gazowania. Będziemy wtedy mogli uzyskać gaz o składzie:

$CO_2$ . . . . .	32,3%
$CO$ . . . . .	20,4%
$CH_4$ . . . . .	5,8%
$C_nH_m$ . . . . .	0,4%
$H_2$ . . . . .	41,0%
$O_2$ . . . . .	0,1%

w ilości 962  $m^3$  z tony surowca o powyższym składzie, przeliczając na torf podsuszony do 3850 kal — 1327  $m^3$  takiego gazu. W gazie tym 61,4% składników daje się teoretycznie łatwo przeprowadzić na wodór. Przypuśćmy, że około  $\frac{1}{4}$   $CO$  przy katalizie nie wejdzie w reakcję, dojdziemy po usunięciu  $CO_2$  do gazu o składzie

83,2% . . . . .	$H_2$
7,6% . . . . .	$CO$
8,6% . . . . .	$CH_4$
0,6% . . . . .	$C_nH_m$

którego otrzymamy 897  $m^3$  z tony suszonego torfu.

Jeden  $m^3$  takiego gazu da przy czyszczeniu metodą Lindego z łatwością 1,05  $m^3$  mieszaniny  $3H_2 + N_2$ , czyli na 1000  $m^3$  mieszaniny azotowo-wodorowej zużyje się 1,06 tony torfu o 3850 kal/kg.

Ponieważ fabryka dająca 300 kg zw. azotu na godzinę zużywałaby właśnie 1000  $m^3$  mieszaniny azotowo-wodorowej, więc całkowite zużycie torfu na energję i wodór byłoby 3,7

względnie 2,6 tony na godzinę, zależnie od stosowania systemu parowego czy też gazowego do produkcji energii. W pierwszym wypadku byłoby to 88,8 tonn dziennie, w drugim 62,4 tony.

Do podanych ostatnio cyfr doszliśmy przy założeniu, że na wydobycie wodoru z gazu torfowego potrzeba tyleż energii mechanicznej co i do wydobycia wodoru z gazów koksownianych.

Jest to słuszne tylko w przybliżeniu, jednak różnice, wynikające z różnego składu gazu jednego i drugiego można zaniedbać zwłaszcza, że należy się spodziewać raczej mniejszego zużycia siły przy gazie torfowym niż koksownianym. Gaz ten po katalizie, a więc z chwilą, gdy dostaje się do aparatury, mającej na celu wyodrębnienie z niego wodoru, może mieć skład następujący:

41,4% . . . . .	$CO_2$
4,4% . . . . .	$CO$
5,0% . . . . .	$CH_4$
0,3% . . . . .	$C_nH_{2n}$
48,9% . . . . .	$H_2$

Zawartość wodoru w tym gazie przypomina więc stężenie wodoru w gazach koksownianych. Wydatek energii na kompresję mieszaniny będzie więc w obu wypadkach jednakowy. Wobec większej zawartości  $CO_2$  w gazie torfowym ilość energii zużyta na kompresję da się w większej mierze odzyskać przy powrotnej ekspansji wody, w której jest rozpuszczony  $CO_2$ . Gaz torfowy zawiera natomiast mniej metanu niż gaz koksowniany, a więc zużycie energii na chłodzenie będzie mniejsze. Wszystkie zatem różnice między jednym a drugim gazem każą się spodziewać, że wydobycie wodoru z gazu torfowego będzie tańsze, niż wydobycie wodoru z gazów koksownianych.

Inna jest rzecz z samem otrzymaniem gazu z torfu. Jeżeli pozostaniemy na stanowisku gazowania torfu zapomocą mieszaniny tlenu i pary wodnej, wtedy jeszcze musimy dodać zapotrzebowanie energii na tlen.

Z jednej tonny torfu, zawierającego prawie 50% wilgoci otrzymuje się, jak przytoczono poprzednio:

1690  $m^3$  gazu, zawierającego 43% obj. azotu. Azot ten pochodzi oczywiście z powietrza użytego do gazowania. Z jego ilości wnioskujemy, że do gazowania 1 tony wilgotnego torfu zużyto

$1690 \cdot \frac{43}{100} \cdot \frac{21}{79} = 192,73 \text{ m}^3$  tlenu, z czego  $1,7 \text{ m}^3$  pozostało niez użytých, gdyż w gazie generatorowym było  $0,1\%$   $O_2$ . Można więc powiedzieć, że tona wilgotnego  $50\%$ -wego torfu wymaga  $192 \text{ m}^3$ . Na każdą tonę związanego azotu trzeba więc  $1008 \text{ m}^3$  tlenu, zaś w fabryce omawianej, produkującej  $300 \text{ kg N}$  na godzinę, trzeba  $300 \text{ m}^3$  tlenu na ten okres czasu.

Pewna ilość tlenu jest do dyspozycji jako tlen odpadkowy od fabrykacji azotu. Ilość tę można obliczyć z dat, jakie spotykamy w literaturze, omawiającej metodę Lindego oczyszczania wodoru.

Ph. Borchardt<sup>1)</sup> podaje w swojej publikacji p. t. „Die Zerlegung des Koksofengases“ ilość otrzymanej przez wyparowanie frakcji gazowej, która powstaje przy ostatecznym wymywaniu zanieczyszczeń wodoru przy pomocy płynnego azotu.

Na  $1000 \text{ m}^3$  mieszaniny  $N_2 + 3H_2$  było  $290 \text{ m}^3$  tej frakcji, mającej skład następujący:

18%	CO
2%	O <sub>2</sub>
6,9%	CH <sub>4</sub>
73,1%	N <sub>2</sub>

Na miejsce każdej skroplonej cząsteczki  $CO$ ,  $O_2$  i  $CH_4$  musiała wyparować przynajmniej jedna cząsteczka  $N_2$ , gdyż ciepło parowania azotu jest mniejsze, niż któregośkolwiek z wymienionych gazów. Do czyszczenia musiano więc użyć przynajmniej  $290 \text{ m}^3$ . Jest więc do dyspozycji przynajmniej  $75 \text{ m}^3$  tlenu na  $1000 \text{ m}^3$  gotowej mieszaniny  $N_2 + 3H_2$ .

Potrzeba jeszcze  $225 \text{ m}^3$  tlenu na godzinę, co daje się uzyskać kosztem  $150 \text{ KWG}$ , odpowiednio do zapotrzebowania energii  $0,67 \text{ KWG}$  na  $1 \text{ m}^3$  tlenu. Znaleziono więc poprzednio zapotrzebowanie energii w wysokości  $1200 \text{ KW}$  należy wobec tego uzupełnić do  $1350 \text{ KW}$ .

Jak zaznaczono poprzednio, od czyszczenia wodoru pozostają frakcje gazowe, zawierające metan i ciężkie węglowodory, a nadto w innej frakcji tlenek węgla. Według cytowanej pracy Ph. Borchardt'a  $1 \text{ m}^3$  frakcji metanowej przedstawia wartość opałową  $7700 \text{ kal}$ , natomiast  $1 \text{ m}^3$  frakcji zwanej tlenkiem węgla (ale jak widać z przytoczonej poprzednio analizy, rozcieńczonej mocno azotem, pochodzącym od

wymywania) daje przy spalaniu  $1200 \text{ kal}$ . Na  $1 \text{ m}^3$  gotowej mieszaniny azotowo-wodorowej odpadnie z gazu torfowego około  $0,1 \text{ m}^3$  frakcji o wartości kalorycznej  $770$  kaloryj i około  $0,3 \text{ m}^3$  frakcji azotowo-czadowej, przedstawiającej do  $350 \text{ kal}$ . Łącznie obie te frakcje przedstawiają na godzinę około  $1100000 \text{ kal}$ , co w motorze wybuchowym, pędzącym generator prądu mogłoby dostarczyć około  $300 \text{ KWG}$ , pokrywając w zupełności zapotrzebowanie energii na wyrób tlenu, a nawet zmniejszając odpowiednio zużycie torfu.

Jest też możliwym inne użytkowanie frakcji metanowej. Gdyby w okolicy fabryki było zużycie na gaz świetlny, możnaby umyślnie powiększyć produkcję gazu tlenowo-generatorowego i dostarczać go po wzbogaceniu odpadkową frakcją metanową do celów oświetlenia i ogrzewania.

Fabryka, produkująca tylko  $2000$  tonn związanego azotu rocznie miałaby  $2400 \text{ m}^3$  frakcji metanowej dziennie. Ilość ta wystarczałaby do wzbogacenia około  $10.000 \text{ m}^3$  gazu tlenowo-wodorowego do wartości kalorycznej ponad  $4000 \text{ kal/m}^3$ . Byłaby to ilość dostateczna dla zaopatrzenia w gaz świetlny kilkudziesięciotysięcznego miasteczka.

Odpowiednio większe fabryki, albo kilka fabryk mniejszych opartych na torfie, a znajdujących się w pobliżu większego miasta mogłyby nawet pokryć w zupełności zapotrzebowanie gazu w takim mieście, czyniąc zbytecznym utrzymywanie gazowni.

Podobnie oczywiście mogłaby taka fabryka dostarczać okolicy prądu, jeżeli jej stacja elektryczna byłaby na odpowiednio większą ilość energii zaprojektowana.

Jak z tego widać, przy użyciu dziennem torfu w granicach  $89-62$  tonn fabryka pokryłaby nie tylko swoje zapotrzebowanie, ale mogłaby jeszcze promieniować na zewnątrz. Różnica w zużyciu torfu przy zastosowaniu systemu parowego względnie systemu generatorowo-motorowego jest dosyć znaczna i tylko koszt instalacji będzie decydował, czy wybrać należy jeden czy drugi system. System parowy mógłby mieć tę zaletę, że para wylotowa mogłaby być użyta dla celów chemicznych. Jednak według tego, co poprzednio powiedziano o zapotrzebowaniu pary, jest ono niewielkie, bo wynosi tylko  $5 \text{ kg}$  pary na  $1 \text{ kg}$  związanego azotu. Równocześnie zużycie siły wynosi około  $4 \text{ KWG}$

<sup>1)</sup> Gas u. Wasserfach 1927. z. 23.

na 1 kg, co przy systemie parowym dawałoby około 40 kg pary wylotowej.

Ilości pary, wchodzące tutaj w grę, mogłyby być dostarczone w zupełności drogą wyzyskania ciepła gazów wylotowych z motorów gazowych. Na 1200 KWG jest do dyspozycji około 1300.000 kaloryj w tych gazach, zaś do otrzymania potrzebnych 1500 kg pary potrzeba około 975.000 kal.

Ponieważ pewną ilość pary z konieczności musi się odzyskiwać przy chłodzeniu gazów, wychodzących z katalizy wodorowej, więc pokrycie zapotrzebowania pary do gazowania byłoby z tych dwóch źródeł zabezpieczone. Pewne dodatkowe ilości pary mogą być potrzebe przy dalszej przeróbce amonjaku na stałe nawozy azotowe. Zależy to od wyboru ostatecznej formy nawozu, można jednak powiedzieć, że w ostatnich czasach nawet w tych wypadkach, gdy chodzi o wydzielanie pewnych soli z roztworów, coraz częściej, zamiast odparowywania, zaczyna się stosować sztuczne chłodzenie, które wymaga raczej zwiększenia produkcji siły. Znaczne ilości zimna, bo około 100000 frigoryj wielkich na godzinę będą zresztą w omawianej tutaj fabryce do dyspozycji w skroplonym amonjaku, który przed dalszą przeróbką musi być odparowany.

Wybór między systemem parowym a systemem motorowym nie wpłynie znacznie na koszt całej fabryki, a tylko na zużycie paliwa, którego koszt odgrywa stosunkowo małą rolę.

Przyjmując za podstawę obliczenia system parowy można w przybliżeniu podać następu-

jący kosztorys fabryczki na 2000 tonn związanego azotu rocznie:

Urządzenie stacji energetycznej .	1.500.000 zł.
Urządzenia fabryki amonjaku wraz z przeróbką na stały nawóz .	2.100.000 zł.
Budynki, tory i t. d. . . . .	500.000 zł.
Montaż . . . . .	400.000 zł.
Razem:	4.500.000 zł.

Schemat produkcji tak pomyślanej fabryki przedstawia załączony rysunek 1.

### Rozmieszczenie fabryk nawozów azotowych pracujących na torfie.

Można na podstawie tego, co dotąd powiedziano, przystąpić do rozplanowania rozbudowy przemysłu azotowego w Polsce.

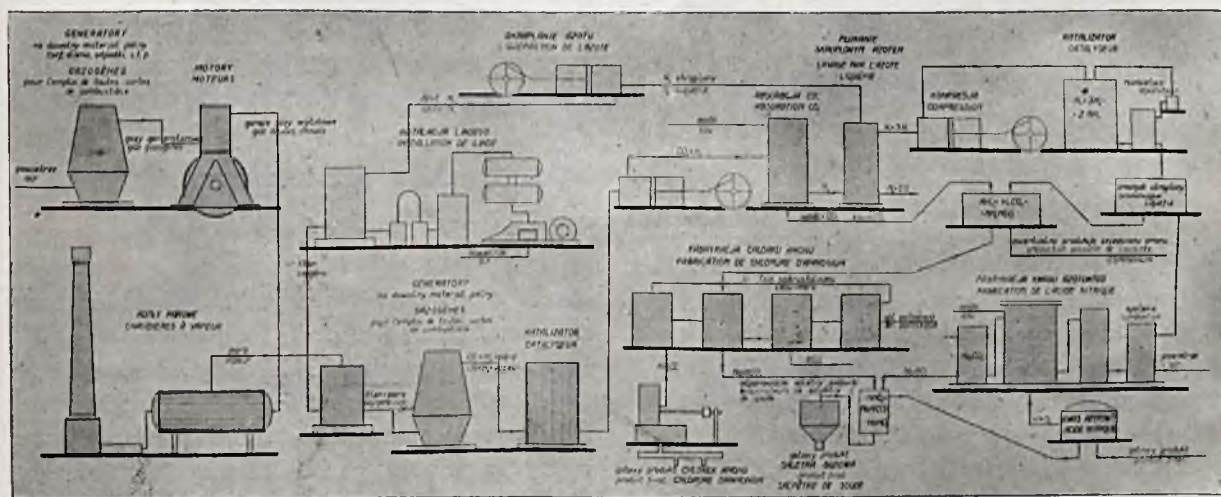
Weźmiemy tu pod uwagę tylko program minimalny t. j. dodatkowe dostarczenie rolnictwu około 100.000 tonn związanego azotu rocznie.

Należy oczywiście starać się dostosować ten program do stanu obecnego tak pod względem zapotrzebowania jak środków komunikacyjnych i t. p.

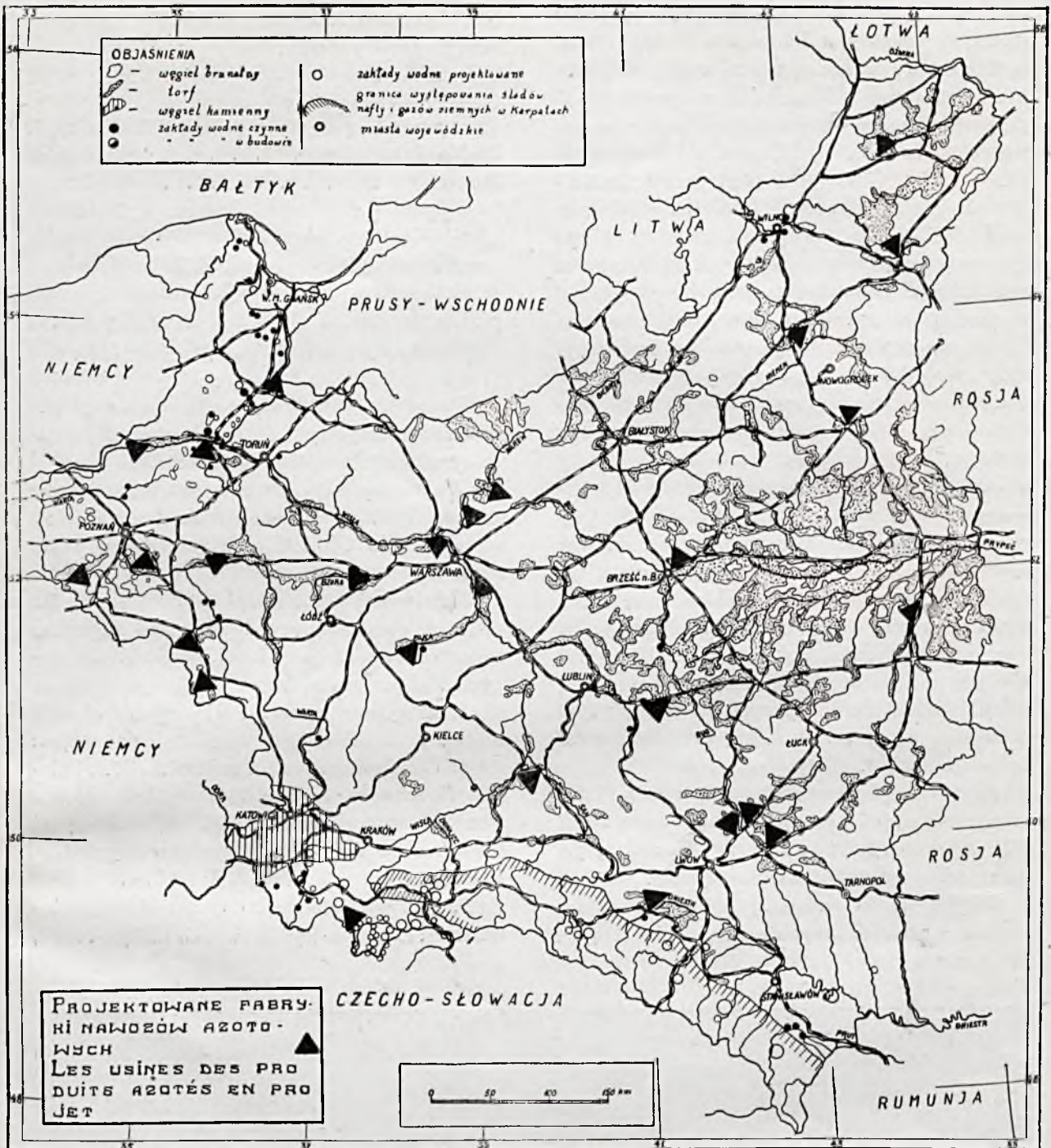
Według rozmieszczenia większych torfowisk mogłyby nasuwać się ośrodki następujące:

1. Okręg warszawski z torfowiskami: 1) Modlin-Sochaczew-Kutno, 2) Pułtusk i okolica oraz 3) pas torfowisk nad Wisłą i Pilicą od Otwocka do Tomaszowa Mazowieckiego. Torfowiska te zajmują około 150.000 ha.

2. Okręg wielkopolsko-pomorski z torfowiskami: Łabiszyn-Rynarzewo, Grudziądz-Nowe,



Rys. 1. Schemat fabryki związków azotowych, opartej na torfie.



Mapa źródeł energii.

Chodzież-Szamocin, Śrem, Witkowo-Wolsztyn, Ostrów-Odolanów, Kępno- i wreszcie, nie leżące już w Wielkopolsce, ale przylegającej do niej torfowisko Pyzdry-Koło. Łączny obszar tych torfowisk wynosi przeszło 200.000 ha.

3. Okręg tarnobrzeski, obejmujący 35.000 ha torfowiska, nadaje się jako ośrodek przemysłu azotowego dla województw kieleckiego i za-

chodniej części lwowskiego. Mógłby mieć duże znaczenie strategiczne.

4. Okręg Sambor (Dniestr-Tysmienica) obejmuje torfowisko o obszarze przeszło 50.000 ha i może być traktowany jako rezerwa w razie wyczerpania się gazów ziemnych z okręgu Stryjskiego. Oba te źródła energii równie dobrze nadają się do wiązania azotu.

5. Okręg Krasne-Stojanów-Kamionka Strumiłowa posiada przeszło 70.000 *ha* torfowiska i może zaopatrywać w azot obszary Wołynia i Podola.

6. Okręg Chełm-Kowel posiada olbrzymie torfowisko o 100.000 *ha* powierzchni nadające się do wyrobu nawozów azotowych dla Lubelskiego i części Wołynia.

7. Okręg Brześć nad Bugiem - Kobryń z przeszło 100.000 *ha* torfowiska stanowić może ośrodek przemysłu azotowego dla województw białostockiego, poleskiego i lubelskiego.

8. Okręg Baranowicze. Około 30.000 *ha* torfowiska przedstawia zasób surowca dla zaopatrzenia w nawozy województwa nowogrodzkiego.

9. Okręg Lida posiada przeszło 60.000 *ha* torfowisk, na których możnaby oprzeć fabrykację nawozów azotowych dla województw nowogrodzkiego, białostockiego i wileńskiego.

10. Okręg Sarny. Torfowiska nad Horyniem i Słuczą zajmujące około 30.000 *ha* mogłyby podtrzymać ruch fabryki, dostarczającej nawozy dla wschodniego Polesia i wschodniego Wołynia.

11. Nadto możnaby rozważyć możliwość budowy fabryki związków azotowych w okręgu Nowy targ - Czarny Dunajec, gdzie znajduje się torfowisko o powierzchni tylko około 8000 *ha* ale sąsiadujące z potężnym rezerwuarem energii wodnej Dunajca.

12. Również w Wileńszczyźnie, n. p. w okolicy stacji Hoduciszki lub Wilejka, gdzie są torfowiska po kilkadziesiąt tysięcy *ha*, możnaby stworzyć ośrodki przemysłu azotowego.

W przytoczonych tutaj okręgach zaznaczono trójkątami na załączonej mapie źródła energii miejsca, nadające się do budowy fabryk związków azotowych.

W wykazie tym z wyjątkiem małego torfowiska nowotarskiego uwzględniono tylko torfowiska, oznaczone na mapie źródła energii plamą przedstawiającą obszar powyżej 10.000 *ha*. Jeżeli się przyjmie tylko metr głębokości użytecznej torfowiska i wydajność 0,12 tonny suchego torfu z 1 *m*<sup>3</sup> materiału surowego, to 1 *ha* dostarczyć może 1200 tonn torfu suszonego. Z poprzednich obliczeń wypada na fabrykę, produkującą 2.000 tonn związanego azotu rocznie, zużycie dzienne 89 tonn, czyli w zaokrągleniu do 36.000 tonn rocznie, co odpowiada obszarowi 30 *ha*. A zatem torfowisko o powierzchni 10.000 *ha* wystarczyć może do utrzymania takiej fabryczki przez 300 lat.

Wymienione tutaj torfowiska zajmują łącznie obszar przeszło 800.000 *ha* i mogłyby według przyjętych założeń wystarczyć w ciągu 5 stuleci na utrzymanie w ruchu 50 wymienionych jednostek fabrycznych, albo mniejszej ilości odpowiednio większych jednostek.

Wiązanie amonjaku na stałe nawozy.

Do uruchomienia fabryki nawozów azotowych potrzebna jest jeszcze możliwość przeprowadzenia syntetycznego amonjaku na stałe nawozy azotowe. Bez żadnych dodatkowych surowców fabryczka omawianego typu może przeprowadzać amonjak na węglan amonowy, mając do dyspozycji nadmiar własnego kwasu węglowego.

Jeżeli byłyby poważne zastrzeżenia przeciwko węglanowi amonu, najtańszą dalszą przeróbką węglanu amonu i to mianowicie kwaśnego węglanu amonu byłaby jego dalsza wymiana na chlorek amonowy, zapomocą niskoprocentowych (n. p. 20%) soli potasowych, zawierających sól kuchenną, albo zapomocą zwyczajnej soli kuchennej. Odpadający przytem kwaśny węglan sodowy nadawałby się przy pewnych dodatkowych instalacjach do wyrobu saletry sodowej. Sole potasowe jako sprowadzane niezależnie od nawozów azotowych przez rolnictwo musiałyby być zawsze w danej okolicy do dyspozycji.

To ostatnie rozwiązanie przedstawia się szczególnie korzystnie z tego względu, że rolnictwo ma zapotrzebowanie tak na nawozy fizjologicznie kwaśne jak i na fizjologicznie obojętne. Równoczesny wyrób chlorku amonowego i saletry pokrywałby wszechstronnie potrzeby rolnictwa. Przytem wyrób saletry tą drogą da się pomyśleć bez potrzeby pośredniej fabrykacji kwasu azotowego, a tylko wprost z tlenków azotu, co znacznie zmniejsza koszt potrzebnych urządzeń.

Przy pewnej modyfikacji podanego tutaj postępowania możliwa byłaby fabrykacja szczawianu amonu jako specjalnego nawozu azotowego.

O tej możliwości pomówię zresztą osobno na innym miejscu.

Wreszcie bez dodatkowych surowców możliwy jest także wyrób azotanu amonu, który jednak wymaga uprzedniej fabrykacji kwasu azotowego z amonjaku.

W razie obecności złóż gipsu w sąsiedztwie

fabryki możliwe jest łatwe przeprowadzanie węglań amonu na siarczan amonu<sup>1)</sup>.

Z tego zestawienia wynika, że w przeważającej ilości możliwych rozwiązań dalszej przeróbki amonjaku występuje węgiel amonowy jako półprodukt, którego wprowadzenie do rolnictwa n. p. w jego najtrwalszej odmianie, jako kwaśny węgiel amonowy, obniżyłoby poważnie cenę azotu w gotowym produkcie. Jego trwałość przy przechowywaniu w opakowaniu jest dostateczna. Próby wykonane w Zakładzie Chemii nieorganicznej S. G. G. W. z przechowywaniem tej soli w paczce drewnianej wykazały wprawdzie po pół roku stania w tem. pokojowej, średnio 17°, w miejscu na ogół przewiewnym, stratę, wynoszącą 14,1% wagi pierwotnej, jednak w opakowaniu blaszanym i przy przechowywaniu w większych ilościach straty te musiałyby być minimalne.

Doświadczenie wspomniane było wykonane z 17 kg węglań amonu o zawartości 22,0% związanego azotu.

Waga z paczką drewnianą z dychty

dnia 15. VII. 1928 . . . . . 20,330 kg

Waga dnia 19. II. 1929 . . . . . 17,930 „

strata 2,400 kg

Niezależnie jednak od tego, wyrób salmiaku z równoczesnym otrzymywaniem kwaśnego węglań sodu przedstawia się obecnie jako najprostsze i najtańsze rozwiązanie przeprowadzenia amonjaku na stały produkt. Dopóki dana fabryka nie wyrabiałaby saletry z odpadkowego kwaśnego węglań sodu i dopóki ten ostatni nie byłby do dyspozycji w zbyt dużych ilościach, możnaby go z dużym zyskiem przerabiać na sodę.

W tym ostatnim wypadku rentowność fabryki przedstawiałaby się jak następuje:

Koszta:

8600 tonn soli kuchennej á 40 zł. 344.000 zł.

Robocizna 150 osób średnio po 8 zł. dniówka . . . . . 360.000 „

Administracja techniczna i handlowa razem 25 osób . . . 210.000 „

Zużycie torfowiska rocznie 3 ha á 1000 zł. . . . . 30.000 „

Amortyzacja i konserwacja . . . 495.000 „

Oprocentowanie kapitału zakład. i obrot. t. j. 8% od 4,500.000 + 1000.000 = . . . . . 440.000 „

Razem: 1,879.000 zł.

Dochody:

2000 tonn związanego N á 1.50 zł.

za 1 kg . . . . . 3,000.000 zł.

7500 tonn sody á 0,20 zł. za 1 kg 1,500.000 „

Razem: 4,500.000 zł.

W tych warunkach, jak widać, fabryki związków azotowych mogłyby również dostarczać sodę, po cenach daleko niższych, niż je może dać stosowana obecnie metoda Solvaya. Oczywiście najlepszym wyjściem z tej trudnej sytuacji byłoby dla Zakładów Solwayowskich, gdyby same zaczęły obok sody wyrabiać nawozy azotowe. Należy się też spodziewać, że musi do tego dojść w niedługim czasie.

### Środki do realizacji planu.

Dla przeprowadzenia omówionego tutaj projektu w krótkim czasie niema w tej chwili przede wszystkim dostatecznej ilości przygotowanych ludzi. Jest ich jednak dosyć do rozpoczęcia dzieła. Pozostanie to na stałe wielką zasługą ś. p. Dra Tadeusza Zwiśłockiego, że zdecydował się najważniejszą z opisanych tutaj faz procesu, mianowicie katalityczną redukcję pary wodnej na wodór zapomocą tlenku węgla przeprowadzić bez pomocy zagranicy a tylko siłami polskimi. Próbną instalacją fabryczną dla katalitycznego otrzymywania wodoru, uruchomioną w Łodzi pod kierunkiem Dra. St. Hempla przy współudziale autora niniejszego pisma, dała możność zapoznania się kilku młodym chemikom z trudnościami, nasuwającymi się przy realizacji tego problemu, a pomyślnie rezultaty osiągnięte w tej instalacji natchnęły ich zaufaniem we własne siły. W fabryce tarnowskiej wykształci się większy zastęp nowych pracowników w tej dziedzinie. Z temi siłami można pracę rozpocząć. Dla zapoczątkowania przedstawionego powyżej planu należałoby utworzyć towarzystwo z kapitałem przynajmniej 5,000.000 złotych, zdolne do uruchomienia jednej fabryki, która stałaby się modelem dla innych tego rodzaju obiektów, jakimi to towarzystwo pokryłoby z biegiem czasu cały kraj.

Reasumując, można powiedzieć, że na podstawie mapy źródeł energii w Polsce możliwe jest oparcie na torfie dobrze rentującej się produkcji przynajmniej 100.000 tonn związanego

wego z węglań amonowego i gipsu. Przemysł Chem. 4. 1920. 172.

<sup>1)</sup> W. Dominik: Otrzymywanie siarczanu amono-



azotu rocznie, przyczem zapasy torfu wystarczyłyby do tego celu na setki lat. Najodpowiedniejszym w wielu wypadkach rozwiązaniem, jakkolwiek nie jedynym, wydaje się wyrób chlorku amonowego jako nawozu fizjologicznie kwaśnego i saletry sodowej jako nawozu fizjologicznie alkalicznego.

#### RESUME.

L'auteur décrit un ensemble de méthodes permettant de fonder la production de l'ammoniaque synthétique sur

la tourbe comme matière première. Les gisements de tourbe en Pologne sont très nombreuses et elles suffiront pendant plus que 500 ans pour la production de l'hydrogène et de l'énergie nécessaire pour lier annuellement 100.000 tonnes d'azote.

La transformation de l'ammoniaque en engrais azotés peut être effectuée avec les sels potassiques bruts, contenant  $NaCl$  ou avec le sel marin, dont les gisements abondent en Pologne. Les produits finaux seraient le chlorure d'ammonium et le salpêtre de soude.

Institut de Chimie Inorganique de l'Ecole Supérieure d'Agriculture à Varsovie.

## Dział sprawozdawczy.

Documentation.

### 1. Aparatura chemiczna.

Installation et aménagement.

**Wymiary stutonnowych pieców Martin'a. — PAWŁOW. — Rev. métal. 24. 24. (1927).**

Autor wydedukował względne wymiary dla pieca 100-tonnowego z całego szeregu projektów i obliczeń porównawczych, istniejących dla tego rodzaju pieców w Europie, Anglii i Stanach Zjednoczonych. Naogół pieców 100-tonnowych w Europie jest mało, pracują one jednak ekonomiczniej od pieców angielskich i amerykańskich, które właściwie są typem pieca 60—75 tonnowego bardzo przeciążonego.

Powierzchnia trzonu w piecu Martin'a jest zależna od ładunku, mianowicie: w miarę wzrostu ciężaru ładunku zmniejsza się powierzchnia trzonu w stosunku do obciążenia na jednostkę powierzchni. W warunkach korzystniejszych można wielkość absolutną trzonu zwiększyć, celem zwiększenia produktywności pieca i zmniejszenia stosunkowego zużycia paliwa. Autor oznacza powierzchnię trzonu dla pieca 100-tonnowego wedle pieca 75-tonnowego, dla którego wynosi ona  $54,7 m^2$ . Nadliczbowe 25 tonn stali utworzy pośrodku trzonu warstwę  $0,3 m$  głębokości, trzeba zatem powierzchnię trzonu powiększyć o  $12 m^2$ , to znaczy do  $66,7 m^2$ . Zakładając wartość 3,1 dla stosunku pomiędzy długością a szerokością, otrzymuje się  $14,4 m$  dla długości, oraz  $4,63 m$  dla szerokości powierzchni trzonu na poziomie progów.

Objętość topniska i wysokość sklepienia, znane są tylko z praktyki. Przy ustalaniu odległości sklepienia od trzonu należy liczyć się z trzema warunkami istotnie różnymi, mianowicie: 1) wpływem urządzenia sklepienia na przebieg procesu spalania, 2) wpływem na stopień transmisji ciepła i 3) wpływem na zużycie sklepienia przez obryzgiwanie go żużlem i metalem podczas wrzenia kąpieli. Najlepsze wyniki uzyskuje się przez wybranie korzystnego stosunku pomiędzy przestrzenią wolną, położoną ponad powierzchnią kąpieli to jest przestrzenią, gdzie może wywiązywać się płomień, a ilością stali, znajdującej się na trzonie. O ile

wymiary tej ostatniej są ustalone, to trzeba mieć na każdą tonnę stali, w piecach o średnim tonnażu, około  $1,5 m^3$  przestrzeni wolnej. W piecach 100-tonnowych misa trzonowa nie może obejmować mniej niż 50% płynnego żelaza, co wymaga zwiększenia wysokości sklepienia. Zwiększenie to jednak nie może być proporcjonalne do wagi ładunku. Mając ten wzgląd na uwadze w zastosowaniu do pieca 100-tonnowego, autor ustala przestrzeń wolną topniska na  $1,5 \times 100 = 150 m^3$ , zaś wysokość sklepienia ponad centralnym punktem trzonu  $150:66,7 = 2,25 m$ , przyczem głębokość kąpieli powinna wynosić  $0,35$  do  $0,45 m$ .

Głowice. Wyloty na gaz i powietrze. Przy piecach o zwykłym tonnażu poleca się dla wylotu gazowego przekrój  $120 cm^2$  na każdy  $m^2$  powierzchni trzonu i  $200 cm^2$  przekroju dla wylotu powietrznego na każdy  $m^2$ . Ponieważ tarcie gazu o ścianki będzie o tyle mniejsze o ile bezwzględne wymiary będą większe, zatem dla pieców 100-tonnowych wystarczy  $100 cm^2$  przekroju wylotu gazowego na  $1 m^2$  powierzchni trzonu, a to tembardziej, że dla zachowania raz nadanego kierunku w przestrzeni roboczej musi szybkość gazu być o tyle większa, o ile ta przestrzeń jest dłuższa, a zatem dla powierzchni przekroju wylotu gazowego otrzymuje autor następujące wartości  $0,01 \times 66,7 = 0,667 m^2$ . Uwzględniając dalej, że stosunek przekroju wylotu powietrznego do przekroju wylotu gazowego powinien być taki sam, jak stosunek istniejący pomiędzy ilościami spalin, przechodzącymi przez odnośne rekuperatory, ustala go na 5:3, czyli że powierzchnia przekroju wylotu powietrznego nie może być mniejsza od  $0,667 \times 5/3 = 1,111 m^2$ . Suma powierzchni przekroju wylotów będzie zatem  $1,778 m^2$ .

Rekuperatory. Objętość i waga masy rekuperatorów. Stosunek objętości masy rekuperatora do 1 tonny metalu na trzonie staje się coraz mniejszy w miarę jak pojemność pieca wzrasta. Ponieważ powierzchnia trzonu przypada mniejsza w piecu wielkim, aniżeli w małym, przeto wahania przy obliczeniach będą mniejsze, gdy będzie się odnosiło objętość masy rekuperatora do  $1 m^2$  powierzchni trzonu. Autor proponuje wartość stałą

dla tego stosunku — 4,5 m<sup>3</sup> objętości masy dwóch rekuperatorów na 1 m<sup>2</sup> powierzchni trzonu. Wedle tego otrzymuje dla 100-tonnowych pieców objętość dwóch rekuperatorów — 300 m<sup>3</sup> (przy wypełnieniu 50%) zawierającą 270 tonn cegieł, czyli około 100 kg cegieł na 1 kg spalonego węgla na godzinę.

Zawory. Dla oznaczenia przekroju zawor przyj-

muje autor następujący związek:  $dm = \frac{\sqrt{s m^2}}{5}$  (s powierzchnia trzonu), z którego wynika, że na każdy 1 m<sup>2</sup> powierzchni trzonu przypadnie około 300 cm<sup>2</sup> wolnego przekroju zaworu dla przejścia powietrza. Odnosząc tę formułę do pieca 100-tonnowego otrzymuje:  $\frac{\sqrt{66,7 m^2}}{5} = 1,63 m^2$ . Przekrój dla zawor

gazowych może być 5 razy mniejszy.

Kanały prowadzące od rekuperatorów do zawor muszą być o  $\frac{1}{3}$  szersze od samych zawor. Na ich przekroje wypadnie zatem 2,7 i 1,67 m<sup>2</sup>, w sumie około 4,46 m<sup>2</sup>.

Komin. Średnica komina u nasady oznaczona jest w stosunku do powierzchni trzonu:

$$d = \frac{\sqrt{66,7}}{3,8} = 2,15 m.$$

Da to około 445 cm<sup>2</sup> przekroju na każdy 1 m<sup>2</sup> trzonu. Dla obliczenia wysokości komina przyjmuje się stosunek zwykły  $H:d = 25$ , stąd na wysokość komina wypadnie:  $H = 2,15 \times 25 = 53,75 m$ .

Z powyższych rozważań wynika, że powierzchnia trzonu jest wymiarem zasadniczym w piecach Martin'a i według niej oblicza się wszystkie inne wymiary pieca, oraz zużycie węgla. Ilość stali na trzonie może być przytem zwiększona, nie wpłynie to jednak na dobre funkcjonowanie pieca, gdy wszystkie poszczególne wymiary pieca znajdują się we wzajemnym racjonalnym stosunku. W oryginale autor podaje szereg porównawczych tablic, oraz krytyczne zestawienie publikacji, projektów i instalacji europejskich, angielskich i Stanów Zjednoczonych: zakładów Carnegie'go, projektów Bagley'a, Clementy'a, Grey'a i t. d. M. W.

### 3. Technologia paliwa i gazownictwo.

Technologie des matières combustibles et fabrication du gaz.

**Budowa i klasyfikacja węgla kam. — A. C. FIELDNER.** — *Fuel*, 8, 36—45 (1929).

Na skutek akcji American Engineering Standards Committee ma być utworzona specjalna komisja, której zadaniem będzie ugrupowanie węgla Półn. Am. na podstawie naukowej, z punktu widzenia cech fizycznych i chemicznych. Inna komisja ma podjąć się ugrupowania węgla na podstawie wymagań praktyki, t. j. przemysłu i handlu. Następnie przedsięwzięcie się próby uzgodnienia wyników obu tych odmiennych dróg badania.

Autor, którego praca ma stanowić wytyczne w celu stworzenia podstawy badań, zajmuje się zagadnieniem podziału węgla amerykańskich z różnych punktów widzenia. Stawia on przedewszystkiem ciągle rozważane i ciągle aktualne pytanie: „What is Coal?” i omawia pięć głównych stadiów powstawania węgla kamiennego, a mianowicie: gromadzenie się materiału roślinnego, rozpad tych mas pod różnymi wpływami, pokrywanie ich wodą, która powstrzymuje dalszy rozpad, pokrywanie osadami, na koniec wpływ ciśnienia i temperatury. W ten sposób śledzi on proces przewęglania się mas roślinnych od torfu aż do rodzaju grafitu. W dalszym ciągu omawia różne metody badań węglowych. W treści 4 rysunki schematyczne i 2 tabelki cyfrowe. J. D.

**Rozwój i postępy w dziedzinie koksownictwa. — G. SCHNEIDER.** — *Brennstoff-Chem.* 10, 2—8; 27—28 (1929).

Autor opisuje rozwój niemieckiego koksownictwa od początku 19 stulecia, dając krótką charakterystykę różnych systemów, tak jak one jedne z drugich wyływały. Dłużej nieco zatrzymuje się na piecu Collina, Hilsemanna, „Kogag“ (Koksofenbau u. Gasverwertung A. G.), Koppersa, Otto i Stilla. Na koniec podaje nowsze patenty niemieckie z tej dziedziny. W treści 7 rysunków przekrojów pieców. J. D.

**Nowe urządzenia do przygotowania rud i węgla. — K. GLINZ.** — *Glückauf* 64, 941 (1928).

W pracy tej podano przegląd całego szeregu nowych urządzeń, mających na celu przygotowanie rudy i węgla przed poddaniem ich właściwej przeróbce.

Opisano najpierw najrozmaitsze urządzenia do kruszenia, rozdrabniania i mielenia: ogromne łamacze wirowe amerykańskie, przerabiające 2000 t rudy miedzi na godzinę, oraz mniejsze łamacze: tarczowe, tarczowe i walcowe. Następnie opisano najnowsze urządzenia do mielenia: młyn systemu Pfeiffer i Köppen, młyn systemu Humbold i dalej młyn koloidalny (t. zw. Oderberger Kolloidmühle), pracujący w sposób ciągły.

W dziedzinie maszyn do przesiewania na uwagę zasługują urządzenia systemu Förderreuther (Siebschüttelmaschine von Förderreuther), sita wibracyjne t. zw. „Hummer-Sieb“, poruszane elektromagnetycznie, oraz sita wibracyjne Kruppa-Seltnera, poruszane ekscentrem.

Z kolei autor opisuje przygotowanie rud i węgla na drodze mokrej. Z urządzeń stosowanych dla rudy, zanotować należy oddzielacz stopniowy Fahrenwalda. Duże postępy obserwuje się w dziedzinie flotacji. Dość wymienić maszyny systemu Krauta, dalej Fahrenwalda i Rutha. Trzeba zaznaczyć, że flotacja ztraca coraz bardziej swój pierwotny charakter (flotacja olejowa), na miejsce oleju używa się w większych ilościach różnych chemikaljów (ortotolidyna, tiokarbamid, ksantan sodowy i potasowy, kwas dwukrezylofosforowy i t. d.).

Do oczyszczania od zanieczyszczeń i przygotowania węgla służą nowe urządzenia: płóczka Draper'a, płóczka systemu Deister Co. i Hydroseparator.

Do sortowania, zamiast dotąd stosowanych sit blaszanych z otworami, lepiej się nadają sita rusztowe systemu Schubert.

Celem oczyszczenia szlamu od cząsteczek gliny do zawiesiny dodaje się elektrolitu, dzięki czemu cząsteczki te zostają w cieczy, zaś cząsteczki węgla opadają.

Do odwadniania stosuje się centryfugi: w Anglii systemu Carpenter'a, w Ameryce Laughlin'a, w Niemczech Bamag-Meguina A. G.

Na zakończenie autor stwierdza, że również w dziedzinie materiałów, stosowanych do budowy opisanych urządzeń, zanotować należy duży postęp (stal manganowa, stal Chronos).

Artykuł zawiera wiele fotografii i rysunków, przedstawiających opisane urządzenia maszynowe.  
B. R.

**O przemianie metanu, względnie gazu koksownianego pod zmniejszonym ciśnieniem pod wpływem wyładowań elektrycznych.** — F. FISCHER i K. PETERS. — *Brennstoff-Chem*, 10, 108—113 (1929).

Autorzy zajęli się próbami częściowej odbudowy metanu przez doprowadzenie energii elektrycznej. Próby zastosowania cichych wyładowań, mimo najrozmaitszych zmian warunków doświadczeń, nie dały wyników dodatnich. Dopiero zastosowanie wyładowań pod zmniejszonym ciśnieniem okazało się właściwą drogą. Pomysłową i dogodną aparaturę objaśnia załączony rysunek schematyczny.

że gaz ulegał ekspansji 125% (np. przy rozstępie elektrod 40 cm, ciś. 38 mm rtęci, szybkości, przepływu 120 litrów na godz., 6400 V, 1,4 kVA). Analiza gazów końcowych wykazuje prawie zupełne zanikanie  $CH_4$  a na to miejsce zjawia się acetylen i duże ilości wodoru. Równocześnie zanika tlen i azot, a powstaje CO i HCN. W sumie przetwarza się metan (i inne węglowodory) na  $C_2H_2$  w 82,3%, HCN 1,5%, CO 8,3%, smołę i prod. płynne 1,1% a pozostaje niezmiennione 6,8%.

Autorzy wskazują na możliwości technicznej przeróbki gazów koksownianych na tej podstawie, a także na szerokie możliwości uzyskiwania różnych produktów, zależnie od składu mieszanin gazów poddawanych działaniu wyładowań pod zmniejszonym ciśnieniem. Np. naftalen w atmosferze wodoru daje duże ilości  $C_2H_2$  a oprócz tego przy wpuszczaniu naftalenu do przestrzeni wyładowań, przez którą przepływa mieszanina 5 cz. azotu i 1 cz. wodoru, zachodzi gładko reakcja:  $C_{10}H_8 + H_2 + 5 N_2 = 10 HCN$ . W treści 1 rysunek i 3 tabele. J. D.

#### 4. Technologia bituminu naftowego.

Technologie du bitumène de pétrole.

**O krakowaniu węglowodorów.** — HUGEL i SUNDGREN. — *Soc. chim. France, Proc. verb. z. 6, 6.* (1929).

Metodyczne studja nad mechanizmem chemicznym krakowania, doprowadziły autorów do następujących wniosków:

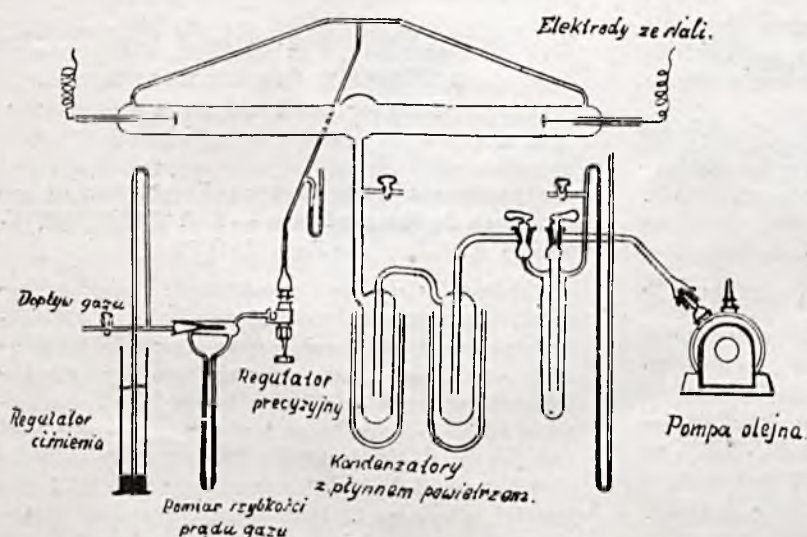
1. Trwałość na bodźce cieplne zależy u węglowodorów od kształtu drobiny (pierścien lub łańcuch), od jej wielkości — drobiny mniejsze są trwalsze aniżeli ciężkie, te zaś znów mogą ująć skrakowaniu dzięki niskiej swej prężności par — dalej od stanu nasycenia drobin: podwójne wiązanie powoduje niestalość, chociaż i uwodornione pierścienie dość łatwo ulegają rozerwaniu w wysokiej temperaturze.

2. Przy krakowaniu mogą zachodzić następujące reakcje chemiczne:

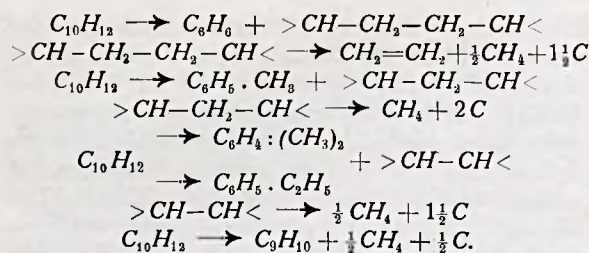
a) Izomeryzacja jest zjawiskiem powszechnym. Stwierdzono ją przy oktanie, oktenie, heksadecenie, tetralinie i dekalinie. Prawdopodobnie wiązania rozluźniają się, chociaż atomy pozostają w obrębie drobin; przy

oziębieniu odtwarzają się wiązania nieco przypadkowo, nie powracając do pierwotnego stanu.

b) Rozerwanie łańcucha. Przy tetralinie Sundgren wykazał zachodzenie następujących reakcyj przy krakowaniu tetraliny:



Przy doświadczeniach zmieniano w dużych granicach różne warunki, dążąc do wyszukania najdogodniejszych. Przy przeróbce gazu koksownianego, wolnego od acetyleny, w gazach końcowych uzyskiwano do 9% acetyleny, przyczem trzeba zważyć



Powstałe rodniki dysproporcjonują się prze-  
ważnie na metan i węgiel. Uwagi godne jest two-  
rzenie się etylenu w ilości dokładnie odpowiadającej  
utworzonemu benzenowi.

Rozerwanie łańcucha otwartego odbywa się  
prawdopodobnie innymi drogami (M. Szayna).  
Koksu tworzy się tutaj o wiele mniej, natomiast  
w gazach przeważa znowu metan. Przyjawszy, że  
miejsce rozerwania łańcucha jest dowolne, t. j. że  
każde z możliwych jest równouprawnione, można  
wyliczyć, że z 1 mola węglowodoru  $C_3$  otrzymać  
musimy 1.14 mola węglowodorów gazowych zaś  
z  $C_{16}$  tylko 0.53 mola. Przyjmując natomiast dwu-  
krotne rozerwanie łańcucha otrzymamy dla  $C_{16}$   
cyfrę 1.57 mola węglowodorów gazowych oraz  
1.43 ciekłych. W doświadczeniu okazuje się, że:  
Oktan w  $485^\circ$  daje 1.18 mola gazu  
" "  $440^\circ$  " 1.01 " "  
Heksadecen "  $425^\circ$  " 0.50 " "  
" "  $510-520^\circ$  " 1.63 " "  
oraz 1.35 mola cieczy, przy wystarczającej zgodno-  
ści z teorią.

c) Odwodornienie. Ta reakcja zachodzi  
głównie w szeregu hydroaromatycznym, u którego  
w wysokich temperaturach przeważa ona nad wszyst-  
kimi innymi reakcjami.

d) Uwodornienie. Rodniki takie, jak wy-  
mienione przy rozerwaniu łańcucha tetraliny, ulegają  
nader łatwo uwodornieniu nawet przy względnie  
niskich ciśnieniach wodoru, wystarczy np. ciśnienie  
30 kg, aby zapobiec powstawaniu koksu i spowo-  
dować w to miejsce powstawanie metanu.

e) Polimeryzacja i kondensacja zacho-  
dzą w wysokich temperaturach, a przy bardzo wy-  
sokich ciśnieniach również i w temperaturach niskich.  
L. S.

## 8. Ceramika, szkło, cement, materiały budowlane.

Céramique, verrerie, ciment, matériaux de construction.

Rehydracja metakaolinu i synteza kaolinu. —  
C. J. VAN NIEUWENBURG, H. A. J. PIETERS. —  
Rec. trav. chim. 48, 27—36 (1929).

Metakaolinem nazywają autorowie produkt otrzy-  
many przez wypalenie kaolinu. Według dotychczas-  
sowych badań, proces dehydracji kaolinu uważano  
za proces nieodwracalny. Doświadczenia nad ozna-  
czeniem prężności pary wodnej nad koalidem, wy-  
konywane metodą statyczną, doprowadziły autorów  
do wniosku, że reakcja rozpadu kaolinu jest reakcją  
odwracalną. Aby wniosek ten potwierdzić, wyko-

nano doświadczenia, w których ogrzewano meta-  
kaolin w autoklawie w atmosferze nasyconej pary  
wodnej pod ciśnieniem około 100 atmosfer. Do-  
świadczenia te wykazały, że metakaolin przyłącza  
w tych warunkach wodę, oraz że ilość przyłączonej  
wody zależy od temperatury prażenia kaolinu. Me-  
takaolin otrzymany przez prażenie kaolinu w temp.  
powyżej  $850^\circ$ , traci stopniowo zdolności przyłącza-  
nia wody.

Autorowie badali rehydrację tlenku glinu, tlenku  
krzemu i mieszaniny tych dwóch produktów.

Tlenek glinu, o ile nie był wyprażony zbyt  
silnie, ulega rehydracji, dając związek krystaliczny  
 $Al_2O_3 \cdot H_2O$ . Związek ten nie jest identyczny z dia-  
sporem. Krzemionka krystaliczna nie ulega rehy-  
dracji. Krzemionka bezpostaciowa przyłącza kilka  
procent wody. Redydracja mieszanin tlenku glinu  
i tlenku krzemu wykazała, że zachowują się one  
inaczej, niż metakaolin.

Na podstawie tych doświadczeń, autorowie wy-  
powiadają się przeciwko teorii budowy metakaolinu,  
podanej przez J. W. Mellor'a<sup>1)</sup> i przyjmują, że  
metakaolin jest bezwodnikiem o wzorze  $Al_2Si_2O_7$   
(teoria Wernackiego).

Syntezę kaolinu autorowie wykonali przez  
długotrwałe ogrzewanie gelu kw. krzemowego i wo-  
dorotlenku glinu o składzie, odpowiadającym skła-  
dowi metakaolinu, w atmosferze nasyconej pary  
wodnej pod ciśnieniem 200—260 atm. Mieszaninę  
geli otrzymano przez dodawanie wodorotlenku sodu  
do mieszaniny roztworów  $AlCl_3$  i  $Na_2SiO_3$ <sup>2)</sup>.

Otrzymany produkt nie rozpuszcza się w kwasie  
solnym i posiada własności (ciężar własności, spół-  
czynnik załamania) prawie identyczne z własnościami  
kaolinu. Zawiera jednak mniej wody, mianowicie  
około 9%.  
J. K.

## 9. Technologia barwników i wielkiego przemysłu organicznego.

Technologie des matières colorantes et de la grande  
industrie organique.

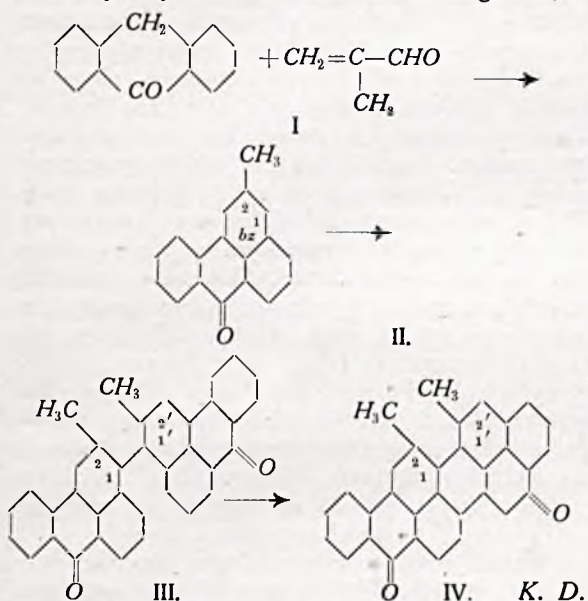
Otrzymywanie halogenowych i metylowych po-  
chodnych dwubenzantronu. — I. G. FARBENINDU-  
STRIE A. G. — Pat. am. 286602.

Metylo-bz-1-bz'-dwubenzantronyle lub ich po-  
chodne halogenowe, zawierające położenia 2,2' nie-  
podstawione, kondensuje się w obecności alkalicz-  
nych czynników kondensujących (np. ługu alkoho-  
lowego) w temp.  $100^\circ$ . — Np. bz-2-bz-2'-dwumety-  
tylo-bz-1-bz-1'-dwubenzantronyl (III) ogrzewa się z al-  
koholowym KOH do temp.  $120-130^\circ$  (albo 6-6'-  
dwuchloro-bz-1-bz-1'-dwubenzantronyl z KOH i ani-  
liną lub alkoholem). Jako produkty reakcji otrzy-  
muje się odpowiednie pochodne, np. metylowe lub  
halogenowe dwubenzantronu (IV). — Co do pro-

<sup>1)</sup> Przemysł Chem. 11, 543 (1927) i 11 735 (1927).

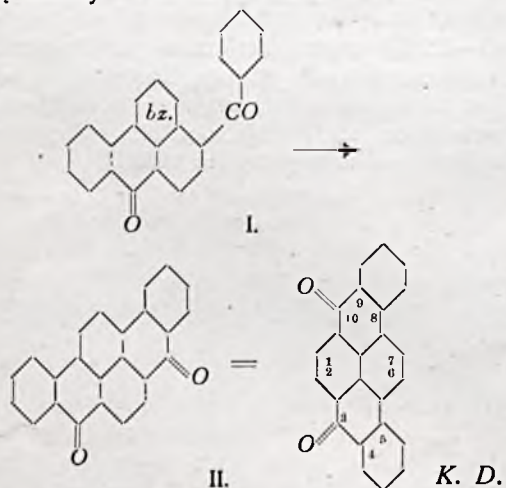
<sup>2)</sup> Metodę tę stosował Schwarz i jego współpra-  
cownicy — Ber. 56, 1433 (1923) i Z. anorg. allgem. Chem.  
145, 304 (1925) — produkt otrzymany przez nich roz-  
puszcza się w kwasie solnym, nie jest więc kaolinem.

duktu wyjściowego *bz-2-bz-2'*-dwumetylo-*bz-1-bz-1'*-benzantronu to związek tego rodzaju otrzymuje się z antronu (I) i  $\alpha$ -metyloakroleiny przez kondensację, przyczem tworzy się *bz-2*-metylobenzantron (II), który poddaje się działaniu kwaśnych czynników utleniających (II  $\rightarrow$  III). Dalsza kondensacja prowadzi do syntezy układu dwubenzantronowego (IV).



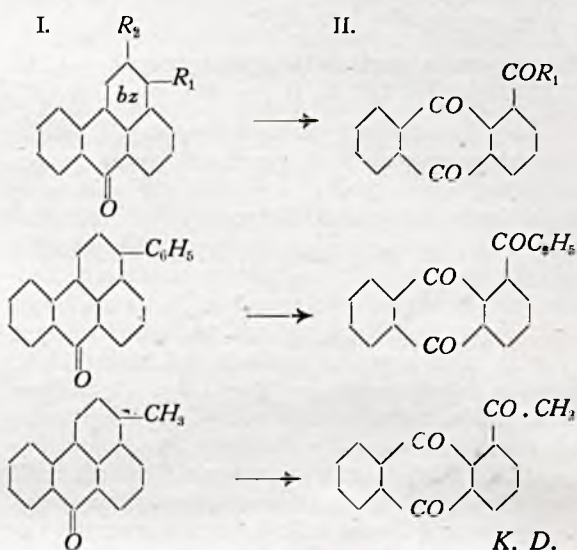
**Otrzymywanie barwników benzantronowych.** — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — Pat. am. 287050.

2-Aroilo-benzantrony poddaje się działaniu czynników kondensujących, np.  $AlCl_3$ , w obecności, w razie potrzeby, środków rozcieńczających i z dopuszczeniem tlenu lub powietrza. Z benzoilo-benzantronu (I) otrzymuje się w ten sposób 4-5-8-9-dwubenzopyren-3-10-chinon (II), barwnik kadziowy dla bawełny, barwiący na odcień złocisto czerwony. Podobne barwniki otrzymuje się z pochodnych bromo-benzoilowych, toluilowych,  $\alpha$ -naftoilowych benzantronu. Co do 2-aroilowych pochodnych benzantronu, to połączenia te uzyskuje się z kwasu benzantrono-2-karbonowego, przez przemianę w chlorek i kondensację z aromatycznymi węglowodorami za pomocą metody Friedel'a i Crafft's'a.



**Otrzymywanie pochodnych antrachinonowych.** — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — Pat. franc. 635040.

Na pochodne *bz*-rdzeniowe benzantronu (I) działa się czynnikami utleniającymi, w szczególności np. kwasem chromowym. — Np. z *bz-1*- (lub *2*-) pochodnych podstawienia benzantronu (typu I, gdzie  $R_1, R_2$  przedstawiają grupy aryłowe, alkoksyłowe, acylowe, aroilowe, cyjanowe, karboksylowe) działaniem kwasu chromowego otrzymuje się 1-antrachinonyloketony (II). — Przykłady: z *bz-1*-fenylobenzantronu: otrzymuje się  $\alpha$ -benzoiloantrachinon, z *bz-1*-wzgl. 2-metylobenzantronu: antrachinonylo-metyloketon, z *bz-1-2*-dwumetylobenzantronu  $\alpha$ -acetyloantrachinon.



## 12. Garbarstwo, skóra, klej, garbniki.

Tannerie, peaux, colle, substances tannantes.

**Sposób otrzymywania garbników.** — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — Pat. niem. 451.609.

Polega na mieszanii ługu odpadkowego przy fabrykacji celulozy z drzewa metodą sulfitową z ługami alkalicznymi celulozowymi z dodaniem ewentualnym innych substancji o własnościach garbujących. — Np. miesza się ług ciemny alkaliczny, otrzymany przy hydrolizie materiału celulozowego np. słomy, z ługiem zgęszcz. i oczyszczonym celuloz.sulfitowym. Otrzymany, słabo kwaśny płyn kolloidalny odznacza się znacznie silniejszym stężeniem co do zawartości garbnika niż zwykły ług sulfito-celulozowy (o 10—12 %). Do brzeczek takich można dodawać jeszcze ekstraktu garbnikowego np. mimosy albo garbnika syntetycznego. K. D.

**Sposób garbowania skór.** — J. HELL. — Pat. niem. 451.988.

Zastosowanie do garbowania skór chinonu albo formaliny w obecności soli wapnia (np.  $CaCl_2$  lub  $CaCO_3$ ) oraz  $Mg$  (np.  $MgSO_4$ ). K. D.

**Sposób odwłasniania skór i przygotowania do garbowania.** — **MASCHINENFABRIK TURNER A. G.** — *Pat. niem.* 452.578.

Jako czynniki, wywołujące odwłosienie stosuje się środki takie jak np. siarczek sodu, amonu lub amonjak w roztworze wodnym przez spryskiwanie zapomocą pulweryzatora skór, zawieszonych w zamkniętym pomieszczeniu, od strony mięsnej. Do szybkiego usuwania par wytworzonych służą osobne urządzenia.

*K. D.*

**Sposób garbowania.** — **A. KEMMLER.** — *Pat. ang.* 266.622.

Garbowanie skór przeprowadza się w sposób, przypominający zamszowy, zapomocą oliwy z jajem i małą przymieszką formaliny.

*K. D.*

**Otrzymywanie garbników syntetycznych.** — **I. G. FARBENINDUSTRIE A. G.** — *Pat. ang.* 266.697.

Estry kwasów o-hydroksy-karbonowych aromatycznych przeprowadza się przez sulfonowanie w postaci łatwo rozpuszczalną w wodzie. W celu uniknięcia hydrolizy produktów reakcji wskutek działania wody, wytwarzającej się przy reakcji, sulfonuje się w wysokiej temperaturze zapomocą środków, pochłaniających równocześnie, wodę np. kwasu siarkowego dymiącego, kwasu chlorosulfonowego i t. p. z zastosowaniem możliwie minimalnej ilości czynnika sulfonującego. — Przykłady: 1) Sulfonowanie salolu, kwasu acetylo-salicylowego lub kwasu salicylo-salicylowego. 2) Działanie na kwas salicylowy chlorkiem tionilu, a następnie sulfonowanie produktu reakcji zapomocą kwasu chlorosulfonowego. 3) Ogrzewanie kwasu salicylowego w roztworze toluolu z oksychlorkiem fosforu i sulfonowanie utworzonego produktu reakcji w sposób wyżej podany. 4) Kondensowanie chlorku kwasu salicylo-sulfonowego z  $\beta$ -naftolem i sulfonowanie produktu reakcji zapomocą dymu kwasu siarkowego. 5) Działanie na gorąco chlorkiem kwasu salicylosulfonowego na polisalicylid i sulfonowanie produktu reakcji zapomocą kwasu chlorosulfonowego.

*K. D.*

## 15. Diversa.

**Pożarnictwo chemiczne, uwagi z okazji tygodnia obrony przeciw wypadkom.** — **A. EICHENGRÜN.** — *Z. angew. Chem.* 42. 214 (1929).

Wyjątkowo ostra zima tegoroczna, sprzyja powiększaniu się ilości pożarów w sposób zatrważa-

jący. Ofiarą ognia padają wielkie budowle użyteczności publicznej, jak: teatry, bazyliki, szpitale, hotele, fabryki etc. Wzbudza to w szerokich sferach zaniepokojenie i rodzi się pytanie — jak gasić płomień, a także jak go się wystrzegać? Bo nie ulega wątpliwości, że najbardziej wyszkolona straż pożarna niewiele pomoże w wypadku pożaru, jaki ostatnio miał miejsce w olbrzymim bazarze towarowym w Berlinie. Jest jedno wyjście: wszystkie łatwopalne materiały uczynić niepalnymi, aby w ten sposób zapobiec rozszerzaniu się ognia. Tego rodzaju patentowanych preparatów impregnujących jest multum, działanie ich jest jednak ograniczone, zazwyczaj działają one na krótki przeciąg czasu. Takim preparatem jest siarczan amonowy, który czyni przedmiot niepalnym ale niszczy włókna roślinne, tkaniny i barwniki. To samo odnosi się do chlorku cynku, alunu, siarczanu glinu, magnezu i t. p. Najbardziej nieszkodliwym dla tkanin i drzewa są: fosforany amonu, fosforany amonowo-magnezowe i chlorek magnezu. Jednak, jak wspomniano, chronią one tylko przez krótki czas. Działaniem trwałym odznaczają się niektóre tylko sole, jak cyniany i wolframiany sodu, jednak ze względu na cenę nie mogą znaleźć powszechnego zastosowania.

Pozostaje szkło wodne, które jako domieszka do farb mineralnych na przedmiotach sztywnych (ściany drewniane, figury, gzymsy) tworzy krzemionkową powłokę, dobrze chroniącą przed słabym ogniem. Przy silnym ogniu drewno pęka i oczywiście podlega z łatwością pożarowi.

Zadaniem chemii byłoby wynalezienie takiego środka impregnyjnego, któryby we wszystkich wyżej wspomnianych wypadkach i dla wszystkich celów okazał się trwałym i niepalnym. Autor podkreśla, że większość patentowanych środków impregnyjnych okazała się odporną na działanie małego płomienia np. bunsenowskiego, lecz zawodziła przy użyciu dmuchawki lub wielkiego ognia, powodując zmianę barwy, połysku, giętkości. Większość z nich nie wytrzymuje np. długotrwałego żarzenia.

Na mocy własnych prób i doświadczeń, uważa autor pochodne bromowe, a przedewszystkiem bromek amonowy za uniwersalny środek impregnyjny, który w stosunkowo słabych roztworach (5—15%) chroni doskonale przed płomieniem, a jednocześnie nie niszczy tkanin, farb, odporny jest na żarzenie, zachowuje giętkość chronionych materiałów, nie ulatnia się, nie wykryszalizuje a latami zachowuje się bez zmian.

*J. P.*

# BENZYNA WZORCOWA GALICJA

(Nazwa prawnie strzeżona)

## DO OZNACZANIA ASFALTU W OLEJACH MINERALNYCH

polecona przez Sekcję olejów mineralnych Polsk. Kom. Normalizacyjnego, jako identyczna co do własności

### z „benzyną normalną Kahlbaum“

Sporządzona pod kontrolą Instytutu Technologii Nafty (Prof. Dra Pilata) Politechniki we Lwowie.

Cena za oryginalną, plombowaną przez Instytut T. N. Politechniki we Lwowie bańkę 10 kg (netto) wraz z opakowaniem loco fabryka

zł. 70.—.

Zamówienia przyjmuje

**GALICYJSKIE TOW. NAFT. „GALICJA“ S. A.**  
W DROHOBYCZU.

# **AKWAWIT** REKTYFIKACJA OKOWITY i FABRYKA CHEMICZNA

**SPÓŁKA AKCYJNA W POZNANIU, ULICA CIESZKOWSKIEGO Nr 5**

Adres telegr.: „AKWAWIT“ — Poznań — Numery telefonów: 3033, 3035, 3554, 3564

Kapitał zakładowy 6.250.000 zł. Kapitał zapasowy 750.000 zł.

### NASZA FABRYKA CHEMICZNA WYRABIA I DOSTARCZA NA NAJDOGODNIEJSZYCH WARUNKACH:

Eter siarkowy c. w. 0,722 do celów aptecznych  
Eter siarkowy c. w. 0,725 do celów przemysłow.  
Eter siarkowy absolutny  
Alkohol amyłowy p. w. 128/132° i 130/132°  
Alkohol izobutyłowy p. w. 106/108°  
Alkohol propylowy p. w. 96/98°  
Chloroform do celów przemysłowych  
Jednochlorobenzol  
Para- i orto-dwuchlorobenzol

Aldehyd benzoesowy (esencja gorzkich migdałów)  
Kwas benzoesowy  
Żug sodowy 38/40°Bé  
Kwas solny 19/21°Bé wolny od kwasu siarkowego i od arsenu  
Eter octowy  
Eter mrówkowy  
Octany: amyłowy, izobutyłowy i propylowy  
Kolodjum różnoprocentowe

**LAKIERY NITRO-BŁONNIKOWE** (Zaponlack-werniks) bezbarwne i we wszystkich kolorach, do pokrywania metali, szkła, drzewa, tektury, skóry i t. d. w celu ochrony przeciw wpływom atmosferycznym, oraz

**LAKIERY NITRO-BŁONNIKOWE KAPSŁOWE** do kapslowania butelek.

**ROZPUSZCZALNIKI** do lakierów nitro-błonnikowych

GENERALNY PRZEDSTAWICIEL NA B. KONGRESOWKĘ i MAŁOPOLSKĘ

**HENRYK ZALEWSKI W WARSZAWIE, ULICA ŚWIĘTOKRZYSKA 16 m. 7**

Adres telegr.: „AKWAWIT“ — Warszawa — Telefon 188-15

# **ZAKŁADY ELEKTRO W ŁAZISKACH GÓRNYCH**

SKŁADAJĄCE SIĘ Z ELEKTROWNI O MOCY 110,000 KVA  
I FABRYKI **ELEKTROTERMICZNEJ** O MOCY 12,000 KW

WYTWARZAJĄ:

Prąd elektryczny,  
kardid,  
żelazo-krzem o zawartości 20%, 45%, 75%  
i 90% Si, **żelazo-gliko-krzem** i inne aliaże żelaza, **smołę  
pierwszorzędową** oraz **wapno** do celów  
chemicznych i budowla-  
nych.

## **POLSKA KOBRA IMPREGNACJA DRZEWA**

SPÓŁKA Z OGR. ODP.

**WARSZAWA, MARSZAŁKOWSKA 94. TEL. 169-94**

**Impregnacja materiałów drzewnych metodą  
Kobra — nakłuć zastrzykowych na miejscu  
ich magazynowania, bez potrzeby prze-  
wiezienia do zakładów impregnacyjnych.**

**Oferty, prospekty i szczegółowe informacje na żądanie.**



**TOWARZYSTWO ZAKŁADÓW CHEMICZNYCH**

# „STREM“

SPÓŁKA AKCYJNA

ZARZĄD: WARSZAWA, MAZOWIECKA 7.  
TELEFONY: 56-65, 314-30, 273-17 i 120-00.

FABRYKI: W STRZEMIESZYCACH, ŁODZI,  
TARCHOMINIE, LWOWIE I BRZEZIU (G. Ś.)

ŁÓJ KOSTNY, KLEJ KOSTNY I SKÓRNY, MĄCZKI KOSTNE NAWOZOWE, OLEINA, GLICERYNA TECHNICZNA, FARMACEUTYCZNA, I DYNAMITOWA, STEARYNA, SUPERFOSFATY.

**Szklane  
naczynia do  
przesyłek**

**Potrzeby laboratoryjne**  
całkowite urządzenia laboratoryjne

**Flaszki z napisami  
trawionymi**

**VEREINIGTE LAUSITZER GLASWERKE**  
A. G.

**BERLIN SO. 36.**

**TOWARZYSTWA**

# **LURGI**

**FRANKFURT NAD MENEM**

**INSTALACJE  
ELEKTRYCZNEGO  
OCZYSZCZANIA  
G A Z Ó W**



**DLA WSZYSTKICH  
G A Ł Ę Z I  
PRZEMYSŁU  
CHEMICZNEGO**

**SYST. COTTRELL-MÖLLER**

**Piece mechaniczne do  
prażenia :: Mechaniczne  
piece sulfatowe ::  
Budowa fabryk  
superfosfatu ::  
Urządzenia do  
fabryk celulozy**



**Nowoczesne urządze-  
nia fabryk kwasu siar-  
kowego met. in-  
tensywnąs. Lurgi  
i ulepsz. metodą  
kontakt. s. Ten-  
telew-Harmuth.**

**Spirale do wypełniania kwasowych wież absorb-  
cyjnych — Urządzenia do spiekania rud systemu  
Dwight-Lloyd — Aparatura chemiczna i cieplna**

**REPREZENTACJA W POLSCE:**

**DOM HANDLOWY DANIEL KRAUSHAR S. A.**

**WARSZAWA, Skrzynka 104 — TELEFON 325-55 — Adres Telegraficzny NIEL.**

Dla każdego rodzaju pracy, w każdej specjalności najlepsze maszyny do pisania

# Remington



## REMINGTON NR 12/92

Trwała, praktyczna i wzorowa Korespondencyjna maszyna do pisania, o „idealnem uderzeniu“.

## REMINGTON NOISELESS

Jedyna na świecie „milcząca“ maszyna do pisania. Pisze zupełnie bez stuku i hałasu. Oszczędza nerwy piszących, towarzyszków pracy i interesantów.

## REMINGTON MAŁY

Najpopularniejsza na świecie przenośna maszyna; przedmiot pierwszej potrzeby dla każdego, kto pracuje intelektualnie.

## REMINGTON RACHUJĄCY

Specjalne modele do fakturowania, list płacy i wszelkich robót buchalteryjnych.

**Tow. BLOCK-BRUN, Sp. Akc.**  
**WARSZAWA** **HOTEL BRISTOL**

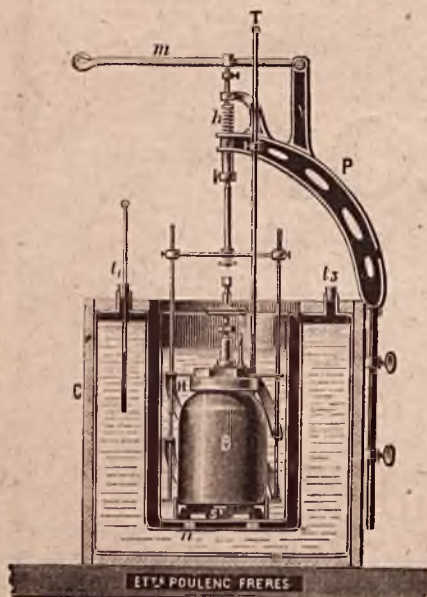
ODDZIAŁY:

KATOWICE, KRAKÓW, LWÓW, ŁÓDŹ, POZNAŃ, WILNO, GDAŃSK

# POLECAMY ZE SKŁADU

---

---



CHEMIKALJA DO ANALIZ  
CZYSSTE I TECHNICZNE

PRZYRZĄDY I SZKŁO  
„PYREX“ DLA LABORA-  
TORJÓW CHEMICZNYCH  
I BAKTERJOLOGICZNYCH

PRZYRZĄDY I CHEMIKALJA  
DO KONTROLI TECHNICZNEJ

WYŁĄCZNA SPRZEDAŻ NA POLSKĘ  
SZKŁA „PYREX“

PLINY MIAŃOWANE

ŚRODKI LECZNICZE I OPATRUNKOWE

dla ambulatorjów fabrycznych

ŚRODKI DEZYNFEKCYJNE dla przemysłu

ZAPRAWA PYŁOCHŁONNA powstrzymująca podnoszenie się  
kurzu w salach fabrycznych

KWAS SIARKOWY, NAWOZY SZTUCZNE oraz

WSZELKIE PRODUKTY CHEMICZNE do celów przemysłowych

---

---

PRZEMYSŁOWO-HANDLOWE ZAKŁADY CHEMICZNE

# LUDWIK SPIESS i SYN

SP. AKC.

WARSZAWA