

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROCZNIK XIV

5 MAJ 1930

ZESZYT 9

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Z badań nad wytrzymałością mechaniczną koksu górnośląskiego

Recherches sur la résistance mécanique du coke de la houille de Haute Silésie

W. ŚWIĘTOSŁAWSKI i M. CHORAŻY

Dział Węglowy Chemicznego Instytutu Badawczego

(Nadeszło 25 lutego 1930)

Komunikat 21

Koks używany do celów metalurgicznych do topienia surówki, do uzyskiwania stopów, do prażaków, w mniejszej ilości jako materiał pędny do generatorów, do celów chemicznych, centralnego ogrzewania, w cegielniach i cementowniach, otrzymuje się przez suchą dystalację pewnych specjalnych gatunków węgla. W Polsce pokłady węgla koksowniczego znajdują się w obszarze Rybnickim, położonym na zachód od Królewskiej Huty w kierunku Zabrza. Wydobywanie węgla koksowniczego stanowi 6—7% ogólnego wydobycia Polski. Maksymalna zdolność wytwórcza dziewięciu istniejących w Polsce koksowni wyniosła w 1929 r. 1 858 020 tonn, w czym duży odsetek koksu nie nadającego się do użytku hut. Samo hutnictwo i odlewnictwo jest w stanie zużyć 1 100 000 t koksu, pozostawiając dla innych działów około 760 000 t, w czym duży odsetek koksu drobnego. Jesteśmy zatem skazani na import koksu z zagranicy, który w 1928 r. wyniósł 73 800 t koksu, co stanowi 8,4% ogólnego zużycia (według sprawozdania z działalności Związku Hut Polskich w r. 1929).

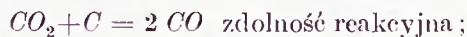
Koks górnośląski, otrzymywany przeważnie nie z właściwego węgla koksowniczego, a tylko z gazowego o dużej ilości lotnych części, jest porysowany, spękany i łatwo się kruszy. Koks taki nie pozwala na budowę większych jednostek wielkich pieców, aniżeli na 80—120 t żelaza. W Westfalji, gdzie produkuje się doskonały koks hutniczy, wydajność dużych jednostek wielkich pieców dochodzi często od 650 do 700 t (w Ameryce 800 t).

Przemysł żelazny jest 70%-wym odbiorcą koksu, wszelkie jego wymagania muszą być w pierwszej linii brane w rachubę; koksownie powinny wyteńczyć całą zdolność wytwórczą w tym kierunku, aby otrzymać jaknajwiększą ilość koksu nadającego się do wielkich pieców.

Dobry koks metalurgiczny musi odpowiadać pewnym określonym warunkom chemicznym, fizyko-chemicznym, oraz fizycznym. Najstarsze badania dotyczyły tylko własności chemicznych koksu, a więc zawartości wilgoci powstałej przy mokrem gaszeniu koksu, popiołu, części lotnych, siarki i fosforu w koksie. Przekonano się jednak, że badania te nie wystarczają do określenia przydatności koksu do danego celu. Wpływ sposobu koksowania na fizyczne własności koksu jest tak duży, że z węgla o tych samych własnościach można uzyskać koks bardzo różny. Już pierwszy rzut oka na koks, wychodzący z pieca, przekonywa nas, że mamy do czynienia z materiałem bardzo niejednorodnym. Kawalki koksu mogą być duże i mocne lub małe, pełne rys i pęknięć, mogą być lekkie lub ciężkie, porowate lub gęsto zbite, miękkie lub twarde, kruche i łamliwe lub ciągle i wytrzymałe. Pierwsze próby badania wytrzymałości mechanicznej wykazały, że nawet jednakowo napozór wyglądający koks różni się bardzo we własnościach fizycznych. Właściwie jednak charakterystykę daje dopiero odpowiednio przeprowadzone badanie.

Wreszcie koks o tej samej wytrzymałości mechanicznej może być łatwo lub trudno palny, oraz mniej lub bardziej reaktywny.

Palność i zdolność reakcyjna są to własności koksu częściowo fizyczne, częściowo chemiczne, najściślej możnaby określić je jako własności chemiczne, zależne od struktury fizycznej. Ogólnie wzięwszy, idzie w tym przypadku o zbadanie szybkości następujących reakcyj węgla w koksie:



Badania te nad koksem Górnośląskim ogromnie ważne dla procesu wielkopieczowego, pieców karbidowych i t. d., są obecnie w toku i będą w przyszłości przedmiotem specjalnego artykułu. Obecnie zajmiemy się tylko wytrzymałością mechaniczną koksu. Ponieważ kwestja normalizacji tych badań jest obecnie na Górnym Śląsku bardzo aktualna, uważamy, że będzie pożytecznym ogłoszenie już teraz wyników naszych doświadczeń, które miały na celu wypracowanie odpowiedniej metody, pozwalającej na zastosowanie w naszych wyjątkowo niekorzystnych warunkach, metod i aparatów używanych w innych zagłębiach. Kwestja ta jest ważna zarówno dla odbiorców koksu, a więc przede wszystkim dla hutników, dla których wytrzymałość mechaniczna i jednorodność używanego materiału jest niezbędną, jak też dla koksowników, przy kontroli ruchu pieców w razie stosowania nowych mieszanek węgla koksowniczych lub też nowych urządzeń, mających na celu poprawę jakości koksu, jak mycie węgla, mielenie, mieszanie i t. d.

Do najważniejszych własności fizycznych, których wymaga się od dobrego koksu (poza porowatością) należy wytrzymałość mechaniczna: 1) na ścieranie, 2) na spadek, 3) na zgniatanie.

Z tych najmniej ważne jest badanie wytrzymałości na zgniatanie, gdyż jak wykazał O. Simmersbach¹⁾ maksymalne obciążenie koksu w wielkim piecu wynosi 3 kg na cm^2 , a minimalna wytrzymałość koksu na zgniatanie nie spada poniżej 40 kg na cm^2 . Pozatem liczba wytrzymałości na zgniatanie jest mało miarodajna, zależna jest bowiem bardzo od miejsca, z jakiego wykrojono kostkę koksu użytego do badania. Obecnie badanie to zarzucono prawie zupełnie.

Przyjęły się natomiast i bardzo rozpowszechniły dwie inne metody badania wytrzy-

małości, a mianowicie próba na spadek i na ścieranie.

P o b i e r a n i e p r ó b y.

Zanim przystąpimy do szczegółowego opisu metod badania koksu, zatrzymamy się nieco na bardzo ważnej czynności, jaka je poprzedza, to jest na pobieraniu odpowiedniej próby do badania. Zależnie od sposobu pobrania tej próby możemy dla tego samego koksu uzyskać wyniki bardzo różne. Z reguły skutecznia się pobieranie próby w ten sposób, że za pomocą widel o 50 mm rozstawieniu prętów pobiera się pewną ilość koksu z różnych miejsc wagonu. Pobraną próbę dzieli się na kilka części i poddaje odpowiedniemu badaniu. Sposób ten, chociaż może wystarczyć przy odbiorze koksu, nie daje właściwych rezultatów dla kontroli w koksowni z następujących powodów:

1. Mimowoli wybiera się do próby najlepsze kawałki, podczas gdy cała reszta koksu jako też kawałki poniżej 50 mm udziału w próbie nie biorą.

2. Nie bierze się do badania w o d p o w i e d n i m s t o s u n k u wszystkich części ładunku pieca koksowego, a więc najsłabszej części górnej i najmocniejszej dolnej pieca.

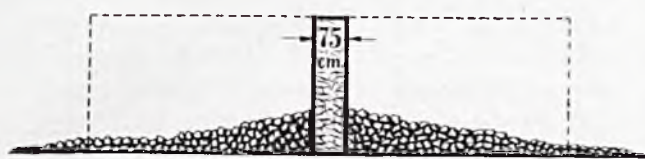
3. Niema się możności oznaczenia stosunku użytkowych kawałków, koksu powyżej 40 mm do całej masy koksu, oraz zbadania jaka jest ilość najmniej pożądanego mialu.

Sposobu brania prób w koksowni nie można uogólnić, ponieważ zupełnie inny jest rodzaj czynności gaszenia i ładowania koksu do wagonów w starych grupach pieców, inny w zmechanizowanych nowych urządzeniach. Staraliśmy się zarówno dla nowego, jak i dla starego systemu znaleźć najwłaściwszy sposób pobierania prób.

W nowej koksowni najlepiej pobierać próby w sortowni po przejściu przez ruchome ruszty. Należy jednak oprócz tego zbadać stosunek kawałków koksu dużych do tych, które przeszły przez sita i wpadły do zbiornika znajdującego się u spodu sortowni. Wówczas będziemy dopiero mieć całkowity obraz jakości danego koksu.

O wiele miarodajniejszą jest próba wzięta w starej koksowni. Po wyciśnięciu ładunku koksu z pieca na pomost, obieramy sobie środkowy wycinek koksu szerokości około 75 cm i po zwałeniu koksu z obydwu stron, gasimy stojący wycinek wodą. Tak otrzymany

1) O. Simmersbach. Stahl u. Eisen 33. 512. (1913).



Rysunek 1

slupek koksu przenosimy na sita i sortujemy na trzy frakcje: 1) powyżej 40 mm, 2) od 10—40 mm i 3) poniżej 10 mm. Z kawałków które pozostały na sicie 40 mm bierzemy 6 prób po 25 kg dla zbadania wytrzymałości mechanicznej. W ten sposób używamy do badania koksu zarówno ze spodu, jako też ze środka i z górnej części pieca i to w należytych stosunku. Prócz tego mamy możliwość określenia do pewnego stopnia jakości fizycznej koksu wydobytego z pieca.

Tablica I podaje zestawienie wyników pobranych prób w kilku koksowniach. Liczby różnią się wprawdzie nieznacznie, niemniej jednak są charakterystyczne dla danego rodzaju mieszanki koksowniczej.

TABLICA I

Kok-sownia	Waga próby	F r a k c j e		
		40 mm	10-40 mm	10 mm
I	296,0 kg	91,8 %	7,1 %	1,1 %
II	279,7 kg	90,5 %	6,6 %	2,9 %
III	315,0 kg	86,0 %	9,3 %	4,7 %

Kawałki koksu, które pozostały na sicie 40 mm poddajemy właściwej próbie wytrzymałości mechanicznej na ścieranie i spadek.

Próba bębnowa.

Rozpatrując warunki, w jakich koks znajduje się podczas pracy w wielkich piecach, można zauważyć, że podlega on działaniu sił zgniatających i kruszących przy wszelkiego rodzaju czynnościach transportowych, w okresie spadku ładunku do wielkiego pieca i następnie w czasie powolnego ruchu całej masy ku dołowi pieca, przy silnym wzajemnym ocieraniu się kawałków o siebie i o ściany pieca. Kawałki koksu, zwłaszcza mniej wytrzymałego miękkiego, kruszą się i tworzą duże ilości mialu kokowego. Duże ilości mialu i kawałków poniżej 40 mm powodują ze swej strony zwolniony bieg pieca, częste

zawieszenia, z mialu i żuźla tworzą się skupienia i narosty na ścianach, co zniekształca profil wielkiego pieca. Starano się oddawna o znalezienie takiej metody badania wytrzymałości mechanicznej, któraby reprodukowała ściśle warunki pracy w wielkim piecu i pozwalała z góry określić stopień przydatności koksu do danego procesu.

J. Schmolke¹⁾ i Bähr²⁾ badają ścieralność właściwą koksu przez tarcie kawałka koksu w oznaczonej ilości czasu o obracającą się tarczę i wyrażają ścieralność w gr/sek. Metoda nie daje rezultatów właściwych, ponieważ nie bierze się pod uwagę całej masy koksu, a tylko jakiś pojedynczy kawałek. Ścieralność zależy bardzo od tego, z jakiej części pieca ten kawałek został użyty do badania. Koksy górnośląskie i z Zagłębia Saary badane według metody Schmolke'go są w porównaniu z innymi kokсами twardsze, choć zasadniczo w rzeczywistości są daleko mniej od nich wytrzymałe mechanicznie.

Rysunek 2 (str. 196) ilustruje oryginalną metodę oznaczania ścieralności W. Wolfa³⁾, polegającą na przeciskaniu ładunku koksu przez wąski stożkowaty profil. Zamknięty u dołu rusztem, ładunek wyciska się od góry stemplem, przyczem wytrzymałość mechaniczna określa się według ilości mialu, który przechodzi przez ruszt. Wszystkie inne metody opierają się na bardzo prostej zasadzie bębna obrotowego. W konstrukcji samego bębna rozróżnić można takie charakterystyczne modyfikacje: 1) napęnianie bębna stalowymi kulami, 2) bęben z kątownikami bocznymi, 3) bęben z szeregiem prętów łączących ściany poprzeczne.

Wspomniemy tutaj o najcharakterystyczniejszych i najczęściej używanych metodach bębnowych. Opisy innych metod, których jest bardzo wiele, znaleźć można według załączonego w końcu artykułu spisu odnośnej literatury.

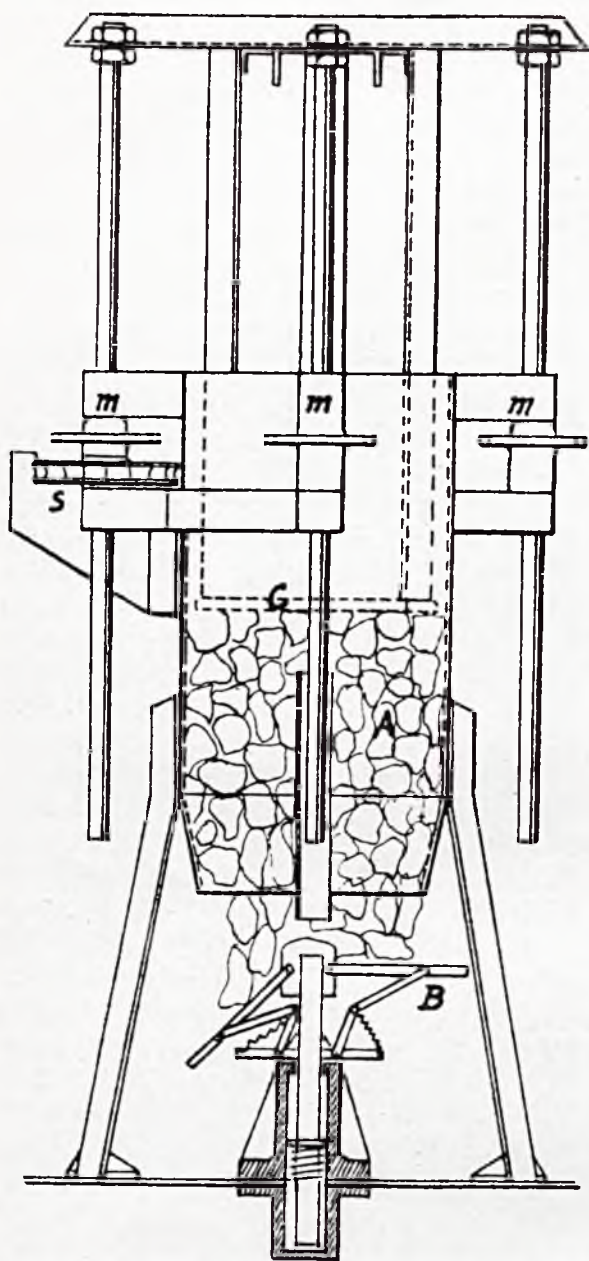
Simmersbach⁴⁾ używa bębna obrotowego o średnicy i długości 1 m, czas trwania próby 4 min przy szybkości 25 obrotów bębna na minutę. 50 kg użytego koksu przesiewa się po próbie przez sita o otworach 100, 80, 40, 25 i 10 mm.

¹⁾ I. Schmolke. Glückauf, 59, 3 (1923).

²⁾ Bähr. Brennstoff-Chem. 5, 384 (1924).

³⁾ W. Wolf. Stahl u. Eisen 48, 33 (1928).

⁴⁾ Simmersbach. Kokscheme Berlin 1914. II wyd. str. 297.



Rysunek 2

F. Häuser i R. Bestehorn¹⁾ używają do oznaczenia ścieralności bębna, który łączy badania wytrzymałości mechanicznej na ścieranie, z wytrzymałością na uderzenia. Bęben taki zaopatrzone jest bowiem w cztery łopatki, mogące podnosić jednorazowo 10 kg koksu.

O. R. Rice²⁾ używa przyrządu, będącego połączeniem bębna obrotowego z młynem kulowym.

¹⁾ F. Häuser i R. Bestehorn, Ber. Ges. Khlentechn. 13 d. I. 350.

²⁾ O. R. Rice, Stahl u. Eisen 41. 1577. (1921).

Według metody Komisji kontrolującej dostawy reperacyjne koksu w Nadrenji „Micum”¹⁾ używa się bębna obrotowego 1 m długości, 100 obr/4 min. Ładunek bębna 50 kg. Wyniki podaje się jako średnie z 4 prób, czyli do próby używa się właściwie 200 kg koksu. Określony jest sposób pobierania prób zapomocą widel o 50 mm rozstawieniu prętów. Miarą wytrzymałości koksu jest stosunek pozostałych na sicie kawałków powyżej 40 mm do całej masy koksu.

Simmersbach używa następującej klasyfikacji koksu:

Koks bardzo dobry zawiera 90% kawałków powyżej 40 mm.

Koks dobry zawiera 80% kawałków powyżej 40 mm.

Koks zły zawiera 70% kawałków powyżej 40 mm.

Norm tych do koksu górnośląskiego stosować nie można, ponieważ po próbie bębnowej przeciętna ilość kawałków powyżej 40 mm nie przekracza 50%.

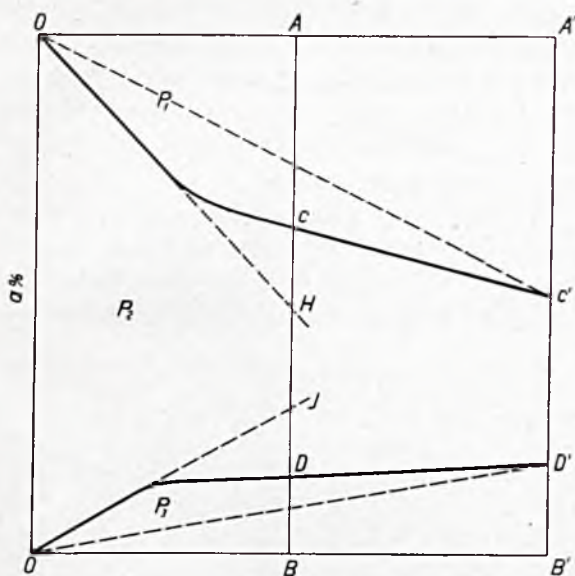
W metodach badania koksu panuje duża dowolność, czy to w stosowaniu bębnowych rozmiarów, czy ilości użytego koksu do próby w czasie trwania próby, oraz podziału koksu po próbie zapomocą sit na różne frakcje. Należy się zająć normalizacją tych prób, gdyż inaczej trudno się będzie porozumieć co do norm własności koksu używanego w hutnictwie.

W szeregu naszych badań stwierdziliśmy, że zwykle używana metoda ścieralności nie daje właściwego obrazu jakości koksu, otrzymanego z węgla o dużej ilości lotnych części. Na podstawie wielu pomiarów opracowaliśmy modyfikację tej metody.

Aby wyjaśnić na czym polega różnica między proponowaną przez nas metodą, a stosowaną w przemyśle, szczególnie gdy chodzi o koks zły, o niższej wytrzymałości, przeprowadzimy następujące rozumowanie.

Przypuśćmy, że na osi odciętych (rysunek 3 str. 197) notować będziemy czas pracy bębna lub też liczbę dokonanych jego obrotów (gdyż wartości te są do siebie proporcjonalne). Przez odcinek *OO* oznaczamy całkowitą ilość 100% koksu użytego do doświadczenia. Na osi rzędnych od punktu *O* w górę odcinać będziemy

¹⁾ G. Dörflinger, Stahl u. Eisen 47. 1867. (1927).



Rysunek 3

procentowe ilości mialu o wielkości ziarna poniżej 10 mm. Od punktu O odcinać będziemy w dół procentowe ilości drobnych kawałków, przechodzących przez sito 40 mm. Założmy, że prowadzimy proces oznaczania poszczególnych frakcyj w sposób ciągły; otrzymamy wówczas dwie linje, przedstawione na rysunku 3. Chcąc wyznaczyć liczbowo wytrzymałość naszego koksu możemy w dowolnym punkcie przeprowadzić odcinek AB równoległy do OO ; oznaczwszy przez P_1 , P_2 i P_3 pola, uważać możemy, że koks jest tem bardziej wytrzymały, im mniejsze są pola P_1 i P_3 i im większe jest pole P_2 .

W metodzie, stosowanej dotychczas w praktyce, miarą wytrzymałości koksu były odcinki $A'C' — C'D'$ i $D'B'$, odpowiadające procentowej zawartości poszczególnych frakcyj w momencie przerywania doświadczenia. Dla koksów bardzo dobrych charakterystyka podobna nie następuje żadnych zastrzeżeń, gdyż wartości tych odcinków są bardzo niewielkie. Im jednak koksy są słabsze, im więcej posiadają w sobie rys i pęknięć, lub też im łatwiej ulegają ścieraniu na mial, tem większe kąty posiadać będą styczne OH i OJ , tem większy też błąd popełnimy, charakteryzując wytrzymałość zapomocą odcinków $A'C'$, $C'D'$ i $D'B'$.

Dołącza się do tego jeszcze inna okoliczność. Jeżeli podczas badania nie usuwać w określonych odstępach czasu nagromadzonego mialu, ścieralność koksu wyraźnie się zmniejsza, przede wszystkim dzięki temu, że mial stawia prze-

szkodę mechaniczną bezpośrednio ścieraniu się powierzchni koksu.

Nie mogąc zrealizować badania ścieralności jako procesu ciągłego, ograniczyliśmy się, jak wspomnieliśmy wyżej, do wydzielenia trzech punktów na tych linjach, oznaczając trzykrotnie ilości rozdrobionego koksu.

Krzywe $O'CC'$ i ODD' wyrażają zatem prędkości kruszenia się i ścierania koksu. Oczywiście im prędkość ta jest większa, tem gorszym jest badany koks. Zdaniem naszym, pola P_1 i P_2 , zapomocą których chcemy wyrazić wytrzymałość mechaniczną koksu, charakteryzując lepiej własności materiału, aczkolwiek nie odpowiadają one w momencie ukończenia doświadczenia procentowej ilości frakcyj, które przytem otrzymujemy.

Praktyczny sposób zastosowania metody polega na tem, że, umieściwszy w bębnie obrotowym pewną ilość materiału, prowadzimy badanie wytrzymałości przez cztery minuty, przerywając badanie co minutę i oznaczając po każdej przerwie ilość frakcyj powyżej 40 mm, od 10—40 mm i poniżej 10 mm. Tą drogą usiłujemy zbadać nietylko ścieralność koksu i jego wytrzymałość przy spadku na kant bębna, ale także badamy występowanie rys widocznych i ukrytych wewnątrz koksu. Nie ograniczając się tylko do zbadania końcowego stadjum, w jakim się koks po czterech minutach próby znajduje, jesteśmy w możności zbadać stadjum rozpadania się koksu na kawałki mniejsze i mial.

Metodę naszą wzorowaliśmy na badaniach wytrzymałości koksu, otrzymywanego w laboratoryjnym piecu, zawierającym zaledwie kilka kg koksu. Okazało się, że badanie przebiegu rozpadania się koksu daje możność lepszego scharakteryzowania szczególnie takich koksów, które wykazują wiele rys i wogóle słabą wytrzymałość mechaniczną. Z takim materiałem mamy do czynienia na Górnym Śląsku.

Następnie posługujemy się metodą graficzną, oznaczając na osi rzędnych procenty frakcyj, na osi odciętych ilość obrotów bębna. Ponieważ w praktyce krzywa ODD' (rysunek 3) zbliża się do prostej, przeto jak wskazuje rysunek 4 (str. 198), wykreślaliśmy dla obydwu frakcyj krzywe, przyjąwszy za początek układu punkt O . Tą drogą otrzymujemy prostokąt, który podzielony jest na trzy części dwiema linjami. Pierwsza z nich dolna, łącząca ze sobą kolejno punkt zerowy oraz następne odcinki,

charakteryzuje prędkości ścierania się koksua na drobny miał. Kształt tej linii łamanej względnie kształt obszaru P_3 (< 10 mm rys. 4) charakteryzuje przebieg ścierania się koksua. Druga linia, łącząca początek osi współrzędnych, oraz kolejno punkty, odpowiadające zawartości drobnych kawałków o rozdrobnieniu od 10—40 mm, wydziela na naszym prostokącie obszar P_2 położony nad P_3 . Kształt tego pola oraz charakter łamanej linii dają znów pojęcie o tem, jak postępowało rozbijanie większych kawałków koksua na mniejsze. Pole to świadczy o spistości budowy koksua. Im obszar tego pola jest mniejszy, tem koks jest bardziej zwarty i lepszy. Z opisu staje się oczywiste, że pozostałe pole P_1 (> 40 mm p. rys. 4) charakteryzuje koks, który pozostał nierozbity w kawałkach ponad 40 mm. Im większe jest to pole, tem z lepszym gatunkiem koksua mamy do czynienia. Przechodząc do obliczania pól P_1 , P_2 i P_3 , które składają się z sumy kilku trapezów, mamy dla pola P_1

$$P_1 = \frac{h(a + 2b + 2c + 2d + e)}{2}$$

$$\text{dla } P_3 = \frac{h(2a_3 + 2b_3 + 2c_3 + d_3)}{2}$$

gdzie a , b , c , oraz a_3 , b_3 , c_3 i t. d. są to podstawy odnośnych trapezów, h ich stałą wysokością. Pole P_2 obliczamy z różnicy.

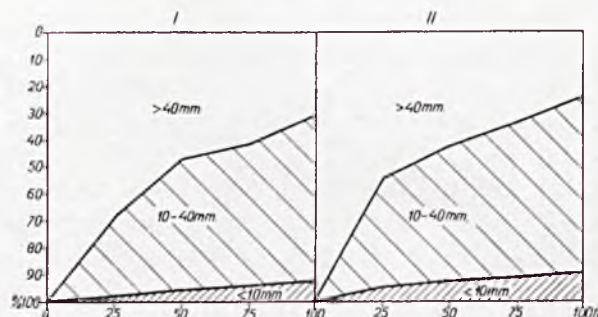
Po obliczeniu odpowiednich pól i wyrażeniu ich w procentach w odniesieniu do całkowitej powierzchni P (np. $P_1\% = \frac{P_1 \cdot 100}{P}$), otrzymamy obraz zachowania się danego koksua przy działaniu różnych czynników kruszących, rozbijających i ścierających. W pierwszej chwili mamy właściwie stan rozpadania się koksua na kawałki mniejsze, podłuższej próbie wielkość kawałków ujednostajnia się i następuje charakterystyczna dla danego koksua ścieralność.

TABLICA II

Próba bębnowa po:	K o k s I			K o k s II		
	Podział koksua na frakcje					
	40 mm	10-40 mm	10 mm	40 mm	10-40 mm	10 mm
1 min.	68,5%	30,0%	1,5%	55,6%	39,2%	5,2%
2 ..	52,8%	42,3%	4,0%	42,0%	50,8%	7,2%
3 ..	41,3%	52,4%	6,3%	33,6%	57,6%	8,8%
4 ..	31,2%	61,1%	7,7%	25,6%	63,3%	11,1%

Dla dwóch koksów, dla których liczby ścieralności, otrzymane po przeprowadzeniu zwykłej próby bębnowej, różniły się niewiele, przeprowadzono badanie wytrzymałości mechanicznej według podanego wyżej sposobu zmodyfikowanej metody bębnowej.

Z otrzymanych liczb wykreślono dla orjentacji odpowiednie wykresy (rysunek 4), po czem po obliczeniu pól otrzymano właściwe liczby ścieralności dla badanego koksua.



Rysunek 4

Tablica III przedstawia wyniki próby bębnowej zwykłej i zmodyfikowanej.

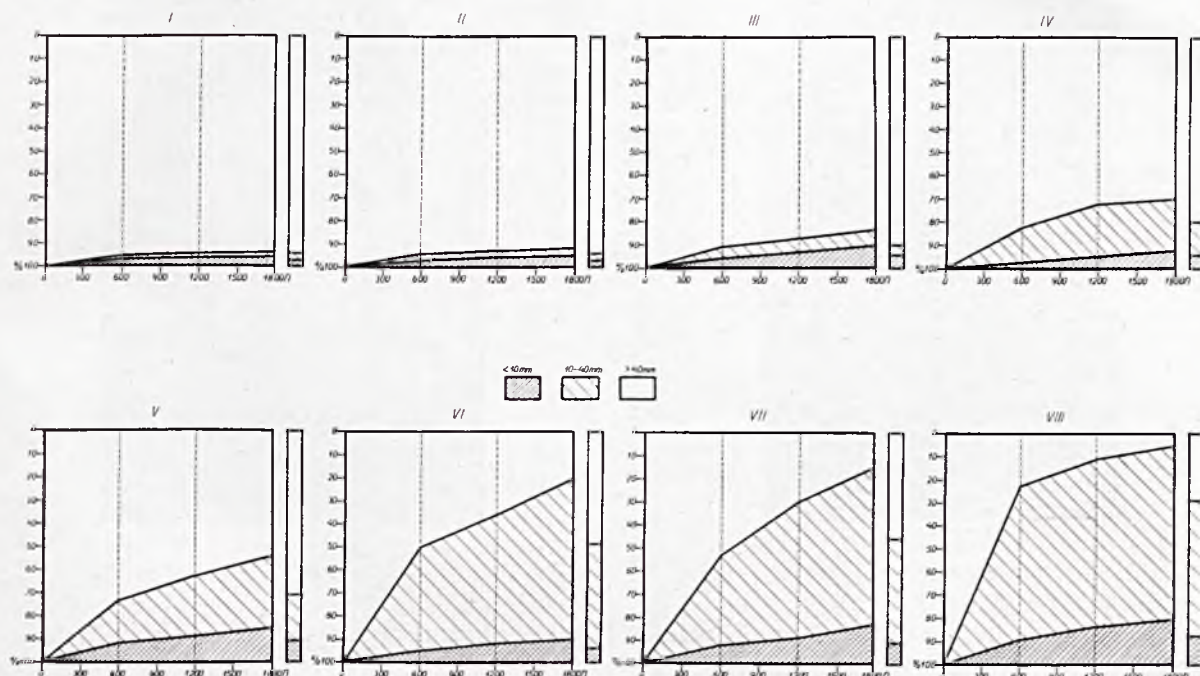
TABLICA III

Frakcje koksua	K o k s I			K o k s II		
	40 mm	10-40 mm	10 mm	40 mm	10-40 mm	10 mm
Próba bębnowa zwykła	33,4	57,1	9,5	32,8	58,8	8,4
Próba bębnowa zmodyfikowana	56,8	34,4	8,8	48,1	45,3	5,0

Widzimy, że między badanymi koksami zachodzą znacznie większe różnice zarówno we frakcji użytkowej (powyżej 40 mm), jakoteż w ścieralności właściwej (poniżej 10 mm), aniżeli to wykazała zwykła próba bębnowa. Próba nasza daje wyraźniejsze wyniki ścieralności (liczby po 4 min, tablica II) prawdopodobnie dlatego, że usuwamy po każdym przesianiu miał, stanowiący w innym przypadku warstewkę ochronną.

Aby dać możność orjentowania się, jak dalece opisana wyżej metoda nadaje się do badania wytrzymałości mechanicznej koksua, podajemy wyniki, jakie otrzymaliśmy po zbadaniu całej skali koksów od francuskiego hutniczego i metalurgicznego do kilku koksów górnośląskich.

Próba bębnowa



Rysunek 5

Zaznaczyć musimy, że badania wykonane były w Chemicznym Instytucie Badawczym w skali laboratoryjnej i dlatego posługiwaliśmy się mniejszym bębniem obrotowym, używanym już przedtem do badania ścieralności brykietów. Ilość użytego koksu do próby wynosiła 4 kg, szybkość obrotów bębna 60 min, czas trwania próby 30 min, rozpad koksu na poszczególne frakcje oznaczano co 10 minut.

Po obliczeniu pól otrzymujemy następujące dane (tablica IV):

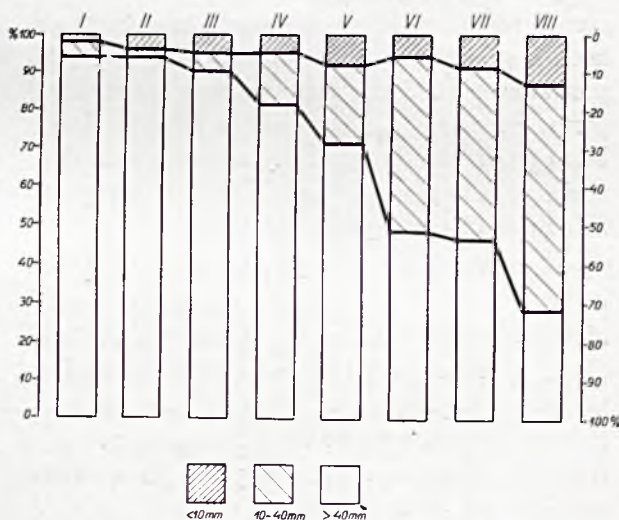
TABLICA IV

L. p.	Rodzaj koksu	Próba bębnowa		
		40 mm	10 - 40 mm	10 mm
I.	Francuski hutniczy	93,5%	4,2%	2,3%
II.	„ metalurgiczny	93,6%	3,3%	3,1%
III.	Westfalski	90,0%	4,7%	5,3%
IV.	Karwiński	80,4%	14,5%	5,1%
V.	Górnośląski	70,7%	20,6%	8,7%
VI.	„	48,7%	45,3%	6,0%
VII.	„	46,4%	44,4%	9,0%
VIII.	„	28,6%	58,6%	12,8%

Skoro wyrazimy procenty poszczególnych frakcji zapomocą słupków odpowiedniej wysokości, otrzymamy następujący obraz wy-

trzymałości mechanicznej różnych gatunków kokсів (rysunek 6).

Próba bębnowa



Rysunek 6

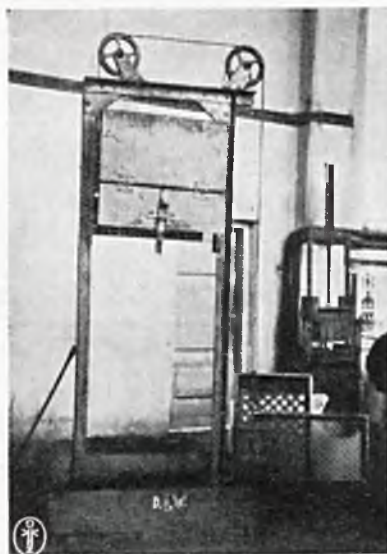
Próba wytrzymałości na spadek.

Rysunek 7 i 8 (str. 200) przedstawiają niestosowaną u nas, natomiast bardzo rozpowszechnioną w Ameryce i Anglii próbę na spadek (Shatter test¹). Konstrukcja samego aparatu

¹) Perrot i Fieldner, Trans. Am. Soc. Testing Materials 1923. Kiney i Perrot, Ind. Eng. Chem, 14, 926, (1922).



Rysunek 7



Rysunek 8

i sposób użycia są bardzo proste. Rysunek schematyczny 9 (str. 201) podaje widok przyrzędu w przekroju pionowym z uwzględnieniem ważniejszych wymiarów. Jak widzimy aparat cały składa się ze skrzynki *a*, wykonanej z blachy żelaznej; dno skrzynki stanowią drzwi zamykane na zasuwę. Skrzynkę możemy poruszać w dół i w górę zapomocą przeciwwagi, zawieszanej na linie, którą umieszcza się na krążkach u góry aparatu między dwiema szynami prowadzącymi. Spód aparatu stanowi stalowa płyta, otoczona ogrodzeniem z blachy. Jeden bok ogrodzenia umieszczony na zawiasach daje możliwość łatwego usuwania koksu z płyty celem powtórnego wykonania pomiaru.

25 *kg* koksu ładuje się do opisanej skrzynki, podnosi się ją na wysokość 1,8 *m* i po szybkim otwarciu drzwi rzuca się koks na stalową płytę. Koks kruszy się i rozpada na drobne kawałki. Czynność tę powtarzamy czterokrotnie, co ma wyrazić działanie niszczące szeregu czynności transportowych, jakim koks podlega, zanim przejdzie z koksowni do wielkiego pieca.

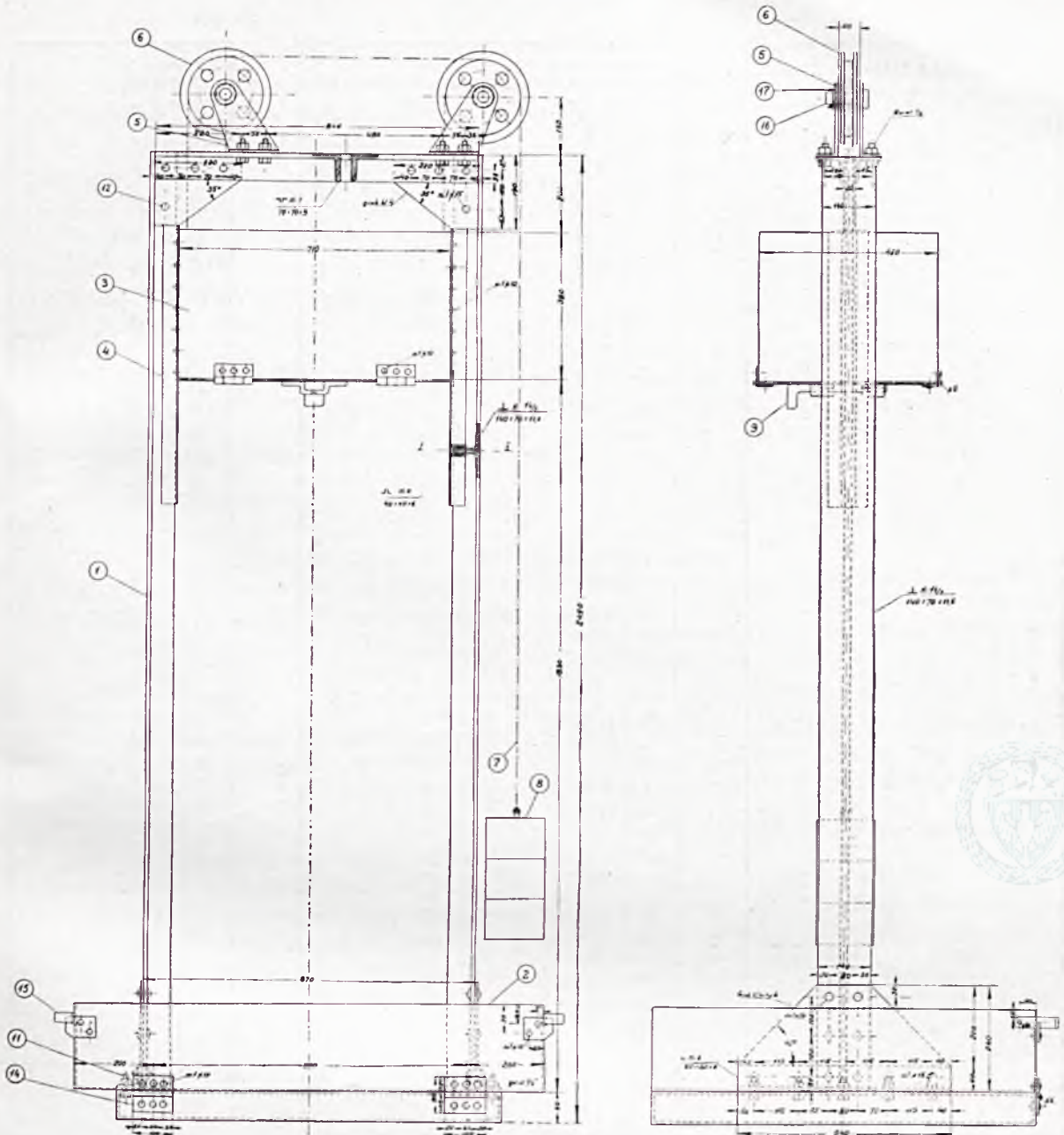
Próba na spadek ma zatem na celu poznanie wartości użytkowej koksu przez określenie szkodliwego rozpadania się na drobne kawałki, przyczem zawsze powstaje duża ilość mialu. Po czterokrotnym spadku przesiewa się koks przez sita i dzieli na następujące frakcje: powyżej 2", od 2" do 1/2" i poniżej 1/2". Procent kawałków koksu powyżej 2" uważany jest

jako wskaźnik wytrzymałości na spadek (Shatter index). Metodę opracowano dokładnie w setkach pomiarów w Ameryce w Bureau of Mines i w American Society for Testing Materials, przyczem stwierdzono, że wyniki miarodajne otrzymać można dopiero conajmniej z czterech pomiarów. Błąd poszczególnych pomiarów może dojść do 13%. R. A. Mott¹⁾, który zajmował się wyznaczeniem właściwego wskaźnika wytrzymałości na spadek (Shatter index) dla różnych koksów, stwierdził, że do scharakteryzowania koksów, otrzymanych w wąskich komorach nowoczesnych systemów właściwszy jest wskaźnik 1 1/2". Wskaźnik 2" jest w tym przypadku za niski, ponieważ koks już z natury otrzymuje się w małych kawałkach. Koks ten nie ustępuje jednak co do jakości koksowi z komór szerokich, a nawet nieraz przewyższa go pod względem wytrzymałości mechanicznej.

Ponieważ na Górnym Śląsku prawie we wszystkich koksowniach wprowadza się komory wąskie Koppers'a, czy też Ott'a, przeto przyjęliśmy taki sam podział na frakcje, jak przy próbie bębnowej, a zatem powyżej 40 *mm* (co odpowiada wielkości około 1 1/2"), od 10—40 *mm*, oraz poniżej 10 *mm* (około 1/2").

Tablica V (str. 201) podaje zestawienie wyników próby na spadek, otrzymanych dla całego szeregu koksów górnośląskich z różnych koksowni.

¹⁾ R. A. Mott. Fuel, 7, 322, (1929).



Rysunek 9

TABLICA V

Koksownia I			Koksownia II			Koksownia III		
P r ó b a n a s p a d e k								
40 mm	10—40 mm	10 mm	40 mm	10—40 mm	10 mm	40 mm	10—40 mm	10 mm
82,8%	15,2%	2,0%	79,0%	20,0%	1,0%	78,0%	18,0%	4,0%
80,4%	16,6%	3,4%	77,6%	20,0%	2,4%	74,4%	21,2%	4,4%
79,6%	18,4%	2,0%	76,0%	22,8%	1,2%	72,0%	24,0%	4,0%
74,0%	23,6%	2,4%	76,0%	23,0%	0,8%	72,0%	26,0%	2,0%
75,6%	22,8%	1,6%	79,0%	20,0%	1,0%	65,6%	32,3%	2,0%
73,6%	26,3%	4,0%	72,0%	24,0%	4,0%	63,2%	34,8%	2,0%
73,4%	23,1%	3,5%	72,0%	24,0%	4,0%	—	—	—
73,3%	24,7%	2,0%	71,2%	27,0%	1,8%	—	—	—
72,4%	25,2%	2,4%	69,6%	27,4%	3,0%	—	—	—
68,2%	29,8%	2,8%	—	—	—	—	—	—

Koksownia I

L. p.	Badanie węgla			Warunki koksowania			Badanie						Porowatość w %					
	Wilgoć	Popiół	Subst. lotne	Typ pieców	Szer. komór w mm	Temp. komory	Próba bebnowa	Próba na spadek	Wilgoć	Popiół	Porowatość w %							
							> 40 mm	10-40 mm	< 10 mm	> 40 mm	10-40 mm	< 10 mm	> 40 mm	10-40 mm	< 10 mm			
1	9,5	8,70	34,60	Bateria nowych pieców	430	1150°	41,0	49,0	10,0	76,0	20,0	4,0	9,00	9,7	10,0	9,80	12,00	35,0
2	9,0	8,50	34,10	Bateria starych pieców	-	-	29,6	62,0	8,4	65,6	32,3	2,0	6,00	14,0	15,0	9,50	12,11	34,9
3	8,0	8,30	34,50	Bat. st. piec.	-	-	28,8	61,2	10,0	63,2	34,8	2,0	3,00	12,0	10,0	9,00	12,40	37,0
4	9,5	8,70	34,60		500	950°	35,2	47,6	19,2	74,4	21,2	4,4	10,00	9,50	26,0	11,50	17,00	32,0

TABLICA VI

Koksownia II

L. p.	Badanie węgla			Warunki koksowania			Badanie						Porowatość w %					
	Wilgoć	Popiół	Subst. lotne	Typ pieców	Szer. komór w mm	Temp. komory	Próba bebnowa	Próba na spadek	Wilgoć	Popiół	Porowatość w %							
							> 40 mm	10-40 mm	< 10 mm	> 40 mm	10-40 mm	< 10 mm	> 40 mm	10-40 mm	< 10 mm			
1	10,0	6,85	29,40	Bateria starych pieców	500	1050 do 1100°	50,8	40,0	9,2	82,8	15,2	2,0	2,6	25,3	19,6	10,00	14,38	43,0
2	10,2	7,10	32,40		-	-	45,6	43,0	17,4	80,4	16,6	3,0	-	-	-	-	-	-
3	10,1	8,75	30,40		-	-	40,0	50,8	9,2	79,6	18,4	2,0	-	-	-	-	-	-
4	10,4	7,86	31,52		-	-	38,6	50,8	12,6	78,4	23,1	3,5	-	-	-	-	-	-
1	9,7	6,97	32,59	Bateria nowych pieców	430	950 do 1000°	36,4	56,4	7,2	74,0	23,0	3,0	8,0	11,3	8,7	9,79	10,10	17,53
2	10,7	8,70	30,35		-	-	35,4	55,2	9,4	75,6	22,8	1,6	-	-	-	-	-	42,5
3	9,6	6,03	30,67		-	-	34,8	56,8	8,4	78,6	24,4	2,0	12,7	16,3	13,9	10,77	10,88	19,4
4	11,9	7,47	33,58		-	-	31,4	58,8	9,8	72,4	25,2	2,4	3,0	7,8	7,2	10,50	11,75	15,82
5	10,5	7,23	33,00		-	-	30,4	58,8	10,8	68,2	29,0	2,8	-	-	-	-	-	43,95
6	11,8	7,12	34,32		-	-	29,6	60,0	10,4	66,8	30,8	2,4	-	-	-	-	-	-

Koksownia III

TABLICA VIII

L. p.	Badanie węgla			Warunki koksowania			Badanie								
	Wilgoć	Popiół	Subst. lotne	Typ pieców	Szerokość komór w mm	Temp. komory	Próba bebnowa	Próba na spadek	Wilgoć	Popiół	Porowatość w %				
							> 40 mm	10-40 mm	< 10 mm	> 40 mm	10-40 mm	< 10 mm			
1	10,3	7,45	31,50	Bateria starych pieców	500 mm	950°	48,0	47,0	5,0	79,0	20,0	3,0	70,9	25,0	4,1
2	12,5	6,48	32,12		-	-	39,0	57,0	3,5	75,6	22,8	2,5	71,7	24,8	3,0
3	12,5	7,11	33,20		-	-	-	-	-	75,2	23,4	1,4	74,0	23,6	2,4
4	12,3	6,36	32,91		-	-	31,4	58,8	9,8	72,5	25,0	2,5	-	-	-
5	11,9	7,06	33,18		-	-	30,0	62,0	8,0	69,8	29,0	1,2	-	-	-
1	8,6	6,65	31,70	Bateria nowych pieców	440	1200°	35,0	62,0	3,0	70,9	25,0	3,0	25,0	23,6	4,1
2	10,0	6,23	33,18		-	-	32,0	61,0	7,0	71,7	24,8	2,4	-	-	-
3	9,3	6,66	32,12		-	-	36,4	56,4	7,2	74,0	23,6	2,4	-	-	-

Wytrzymałość koksu górnośląskiego na spadek jest zatem dosyć wysoka. Jeżeli wskaźnik wytrzymałości na spadek wyrazimy procentami frakcji powyżej 40 mm, to liczby tej wytrzymałości dla dobrego koksu górnośląskiego wyniosą 80%; dla koksu złego poniżej 65%, średnie wartości dla górnośląskiego koksu leżą około 75%.

Odpowiednie cyfry dla typowych gatunków koksu angielskiego wynoszą:

South Wales	96,6
Durham	90,9
S. Yorks	80,7
Derbyshire	69,7

Wykonaliśmy następnie szereg prób, mających na celu porównanie i określenie przydatności metody ścieralności i próby na spadek. Doświadczenia wykonano w trzech koksowniach na koksie z węgla gazowego z pieców starych i nowych systemów. Próby pobierano w sposób opisany na wstępie. Tablice VI, VII i VIII podają wyniki prób ścieralności (średnie z dwóch pomiarów) i prób na spadek, (średnie z czterech pomiarów).

Próba na ścieranie, jak wynika z otrzymanych rezultatów, jest znacznie ostrzejsza niż próba na spadek.

Z zestawienia tych prób wynika, że próba na spadek jest mniej charakterystyczna i mniej dokładna, jeżeli chodzi o badanie koksu, posiadającego stosunkowo mniejszą wytrzymałość mechaniczną, oraz dużą ilość rys w swej budowie.

STJRESZCZENIE.

1) Wychodząc z założenia, że badanie prędkości rozpadania się i ścierania koksu lepiej charakteryzuje wytrzymałość mechaniczną koksów słabych, opracowano modyfikację metody bębnowej, pozwalającą na dokładne badanie wytrzymałości mechanicznej koksów, otrzymanych z węgla gazowych o dużej zawartości lotnych substancyj.

2) Metoda polega na oznaczaniu ilości poszczególnych frakcji koksu powyżej 40 mm, od 10 do 40 mm i poniżej 10 mm, otrzymanych po t minutach ruchu bębna, lub też po n obrotach bębna. Wykreślając krzywą odniesioną do układu współrzędnych (a, t) lub (a, n) , gdzie a oznacza procent każdej frakcji, można scharakteryzować wytrzymałość mechaniczną koksu przez pole zakreślone daną krzywą.

3) Przeprowadzono badania wytrzymałości mechanicznej koksów górnośląskich sposobem amerykańskim (shatter test), porównano próbę bębnową z próbą amerykańską na spadek dla koksów z kilku koksowni górnośląskich i z różnych systemów pieców.

5) Wykazano, że dla koksów łupliwych i łatwo ścieralnych, najodpowiedniejszą metodą badania jest metoda bębnowa, odpowiednio zmodyfikowana. Metoda badania na spadek daje wprawdzie liczby porównalne z próbą bębnową; jest jednak mało czuła dla koksów typu górnośląskich i ma małą skalę porównawczą wytrzymałości mechanicznej różnych gatunków koksów.

LITERATURA PRZEDMIOTU.

- 1) O. Simmersbach, Stahl u. Eisen **33**, 512. (1913).
- 2) O. Simmersbach, Stahl u. Eisen **34**, 108. (1914).
- 3) O. Simmersbach, Kokschemie, Berlin, 1914, II wyd.
- 4) O. Höhl, Stahl u. Eisen **36**, 394. (1916).
- 5) H. Bansen, Stahl u. Eisen **39**, 493 i 537. (1919).
- 6) A. Wagner, Stahl u. Eisen **41**, 1577. (1921).
- 7) O. R. Rice, Stahl u. Eisen **41**, 1578. (1921).
- 8) Kinney i Perrot, Ind. Eng. Chem. **14**, 926. (1922).
- 9) Fieldner, Chem. and Metall. Eng. **29**, 1052. (1923).
- 10) F. Häuser, Glückauf **63**, 693. (1925).
- 11) T. Bässner, Gas u. Wasserfach **68**, 507. (1925).
- 12) G. Foxwell, Fuel **4**, 353. (1925).
- 13) G. Foxwell i R. Wheeler, Fuel **4**, 353. (1925).
- 14) C. Holthaus, Stahl u. Eisen **46**, 36. (1926).
- 15) Ragner Blomquist, Gas u. Wasserfach **69**, 298. (1926).
- 16) F. Häuser i Bestehorn, Ber. Ges. Kohlentechn. 957. (1926).
- 17) S. Quarfort, Gas. u. Wasserfach **70**, 646. (1927).
- 18) G. Dörflinger, Stahl u. Eisen **47**, 1867. (1927).
- 19) S. Holewiński, Przegląd Techniczny **67**, 433 (1929).
- 20) S. Holewiński, Przegląd Techniczny **67**, 493 (1929).
- 21) J. W. Heuser Bourgognore, Het Gas **45**, 38—42.
- 22) Braunholtz, Nave and Briscoe. Fuel. **9**, 409 (1929).

R É S U M É.

1) Ayant démontré que la méthode du tambour convient mieux pour caractériser le concassement et la trituration (broyage) du coke, on a modifié cette méthode en l'adaptant à la détermination de la résistance mécanique des coques obtenus des charbons gras à gaz et contenant de grandes quantités de matières volatiles.

2) La méthode consiste à déterminer les masses des fractions du coke qu'on a obtenues

après t minutes de fonctionnement, ou après n tours du tambour; de celle dont la grandeur de grain est > 40 mm; de celle dont cette grandeur est de 10—40 mm; enfin de celle dont le grain a une dimension de < 10 mm. En traçant une courbe rapportée aux axes (a, t) ou (a, n), où a désigne le pourcentage de chaque fraction, on caractérise la résistance mécanique du coke par l'aire limitée par la courbe.

3) On a examiné la résistance mécanique d'une série de cokes de Haute Silésie en appliquant la méthode américaine „à chute” („Shatter test”).

4) On a comparé la méthode du tambour, dite

„Trommel”, avec la méthode américaine „à chute” pour des spécimens de cokes provenant de plusieurs usines à coke de Haute Silésie et pour des cokes obtenus dans des fours à coke de différents systèmes.

5) On a démontré que pour des cokes friables et qui se fendent facilement la méthode qui convient le mieux est celle du tambour convenablement modifiée. Bien que la méthode „à chute”, donne des résultats conformes à ceux qu'on obtient par la méthode du tambour, elle est cependant peu sensible lorsqu'il s'agit de cokes du type de ceux de Haute Silésie.

Stan obecny odsiarkowywania gazów koksowych

État actuel des méthodes d'éliminer le soufre des gaz du four à coke

Ludwik WASILEWSKI

(Nadeszło 26 lutego 1930).

Podczas ostatniej mej podróży po Niemczech i Holandji, specjalną uwagę zwróciłem na problem techniczny bardzo ciekawy, zarówno z punktu widzenia chemika nieorganika, jak też i fizykochemika, mianowicie problem odsiarkowywania gazów koksowniczych. Garść obserwacji i uwag, które nasunęły mi się przy zwiedzaniu odnośnych instalacji fabrycznych i doświadczalnych podaję w niniejszym artykule.

Siarka w gazach koksowych jest jednym z najbardziej uciążliwych zanieczyszczeń, jeżeli się ma na myśli takie lub inne zużytkowanie tych gazów. Jeżeli mamy zamiar opalać gazem koksowym piece do wytapiania stali, to siarka wybitnie wpływa na charakter użytkowanego metalu, jeżeli chcemy stosować gaz do opalania mieszkań, czy też do oświetlenia, to siarka ze względów zdrowotnych musi być usunięta, jeżeli przeznaczamy gaz na produkcję wodoru do syntezy amoniaku, to siarka wpływa zabójczo na katalizator i na przebieg katalizy.

W postaci zatem surowej gaz koksowy nie może być użyty, chyba tylko do opalania pieców koksowniczych. Siarkę musi się więc z gazu bezwarunkowo usuwać. Zasadniczą trudnością przy usuwaniu siarki z gazów jest to, że występuje ona w bardzo małych ilościach, a musi być usunięta niemal zupełnie. Przeciętna koncentracja siarki w gazach wynosi sumarycznie około 8 g w 1 m³. Natomiast usunąć ją należy, według danych Bunsena do 2 g w 100 m³ w postaci siarkowodoru, oraz do 35 g w 100 m³ w postaci związków organicznych. Dla niektórych celów te normy są jeszcze bardziej zaostrzone.

Usuwanie siarki może tutaj zachodzić tylko na podstawie wiązania siarki z fazy gazowej przez medium płynne, lub stałe. Ponieważ we wszelkich reakcjach tego typu, zachodzących

w układzie wielofazowym, ustala się równowaga pomiędzy ilościami wyosobnianego ciała w fazie stałej, lub płynnej i w fazie gazowej, przeto odrazu można wnioskować, że dla usunięcia resztek siarki, ze środowiska, w którym i tak już siarka znajduje się w stanie bardzo rozcieńczonym, trzeba będzie użyć dużych mas chłonnych i stosować odpowiednio powolne tempo przepływu gazów obok chłonnej fazy. Te wielkie masy substancji chłonnej powodują duże trudności oczyszczania gazów koksowych od siarki i wpływają na wybór tej, lub innej metody oczyszczania.

Koszty odsiarkowywania gazów koksowniczych, pomimo, a właściwiej z powodu bardzo małej ilości siarki, są bardzo znaczne w stosunku do ceny gazu.

Przy wszystkich możliwych metodach odsiarkowywania, wynoszą one przeciętnie około 0,15 fen za 1 m³, wahają się jednak w bardzo szerokim interwale od mniej więcej 0,06 do 0,25 fen za 1 m³ oczyszczonego gazu. Jeśli przyjmiemy, że wartość 8 g siarki zawartej w 1 m³ przedstawia, czy to w formie czystej wyodrębnionej siarki, czy to w formie kwasu siarkowego, nie więcej aniżeli 0,024 fen (cena siarki 4 fen za 1 kg, lub H₂SO₄ 3,5 fen za 1 kg) to musimy stwierdzić, że wyodrębnienie i zużytkowanie siarki jako produktu odpadkowego przy instalacjach małych lub niewielkich, jeszcze nie zaważy zbyt wiele na kosztach odsiarkowywania gazów. Przy wielkich natomiast ilościach gazu sumy za ten odpadkowy i pozornie mało wartościowy produkt, mogą być bardzo poważne. Jeśli np. wziąć pod uwagę Niemcy, to przy ich przeróbce około 35 milionów t węgla rocznie, otrzymuje się 10 miliardów m³ gazu koksowego, zawierającego przeszło 70.000 t siarki. Całkowita natomiast ilość siarki, którą Niemcy importują wynosi blisko 100.000 t.

Tutaj należy jeszcze tylko podkreślić, że koszty odsiarkowywania, podawane przez różne firmy instalacyjne i rzeczywiście ponoszone przez zakłady, nawet przy zastosowaniu tej samej metody, wahają się w bardzo dużym zakresie, i dlatego orjentowanie się we wzajemnych stosunkach rentowności metod jest bardzo utrudnione.

W dziedzinie metod odsiarkowywania gazów, jak zresztą we wszystkich dziedzinach życia technicznego, panuje bardzo duża różnorodność.

Ta różnorodność powstaje nie tylko na skutek mniejszych lub większych lub nawet tylko pozornych przewag jednej metody nad drugą, lecz, również, na skutek psychicznej konieczności wprowadzania czegoś nowego przez firmy instalacyjne.

Większe firmy, które budują instalacje koksownicze, oraz pokrewne zakłady przetwórcze (jak Koppers w Essen, Otto w Bochum, Still w Recklinghausen) pozostają w ustawicznym wyścigu pod względem wprowadzania co pewien czas pewnego ulepszenia lub też jakiegoś oryginalnego pomysłu, który powinien i może rokować nadzieję na pewną ekonomję procesu, oszczędność ruchu, lub zmniejszenie inwestowanego kapitału. Od pewnego czasu, specjalnie dział przemysłu produktów ubocznych koksownictwa jest ponętym terenem dla rozmaitych ulepszeń. Chodzi bowiem o to, że został on ze wszystkich stron silnie zagrożony konkurencją. Z amonjakiem koksownianym rywalizuje amonjak syntetyczny, z benzolem uplynniane produkty węglowe, rodanki i cyjanki już od dłuższego czasu nie mogą mieć najmniejszej nadziei na rentowność. Wobec tego ten przemysł musi się bronić z dużym wysiłkiem, ażeby jako tako ostać się wobec konkurencji.

Jedno ze stanowisk obronnych, może nie najważniejszych, ale zato bardzo uciążliwych i niemiłych zajmuje odsiarkowywanie gazów koksowych. W ten problem włożono bardzo wiele wysiłku i zdawałoby się nie proporcjonalnie do wielkości zagadnienia wiele kapitału. Jako wynik tych wysiłków uzyskano to, że wprawdzie starych metod odsiarkowywania nie wyparto, gdyż wybitnie lepszych metod nie wynaleziono, ale wprowadzono jednak kilka nowych sposobów oczyszczania gazów, mających pewne zalety i znamionujących pewien postęp w tym dziale.

Zasadniczo da się wyodrębnić trzy grupy metod odsiarkowywania gazów, według tego, do jakich produktów ubocznych produkcja ich zmierza:

1) Metody zmierzające do otrzymywania FeS celem przeróbki na kwas siarkowy (Laming i inne stałe masy czyszczące).

2) Otrzymywanie siarczynu lub siarczamu amonu możliwie bezpośrednio z gazów (B a h r, B u r g h e i s e r, F e l d, K o p p e r s).

3) Otrzymywanie siarki lub też H_2S (P e t i t, częściowo R o s t i n, S t i l l, O t t o i i n n i).

Niektóre z tych metod dadzą się kombinować i w wielu wypadkach takie kombinowanie zastosowano.

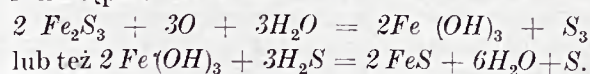
1. Najstarszą, wprowadzoną w technice, metodą jest odsiarkowywanie przy pomocy rudy darniowej względnie różnych mieszanin rudy darniowej (często holenderskiej) zwanych masą Laminga. Często używa się też masy ze szlamu czerwonego, który pozostaje przy ekstrakcji tlenku glinowego z boksytów, po wypaleniu ich w piecach obrotowych z sodą. Te szlamy znane są pod rozmaitymi nazwami, jak masa Lux'a, lub też, pochodzące z tlenkowni w Lauta masą Lauta, masą Giulinięgo i t. p.

Metodę tę stosują w całym szeregu gazowni i koksowni. Jedną z większych instalacji, które zwiedzałem, posiada gazownia w Tegel pod Berlinem.

Zdolność produkcyjna tych zakładów, jak mnie informowano, wynosi około $600\ 000\ m^3$ na dobę, co odpowiadałoby około $200\ 000\ 000\ m^3$ rocznie gazu świetlnego zwykłego, o gwarantowanej kaloryczności $4300\ kal/m^3$. Odsiarkowanie przeprowadza się tutaj starym systemem w szerokich skrzyniach żelaznych mniej więcej po 15 m długości i szerokości i około 1,5 do 2 m wysokości. Wewnątrz skrzyni znajdują się trzy warstwy masy, rozpostartej bardzo równomiernie na rusztach. Grubość takiej warstwy wynosi około 15 cm. Pokrywa zamykająca skrzynię, uszczelniona jest przy pomocy pasów gumowych, względnie kauczukowych. Proces polega jak wiadomo na reakcji:



i następnie na



Siarka taka może się gromadzić w masie czyszczącej do 50% a nawet i wyżej. Jedną z kosztowniejszych czynności przy takim oczyszczaniu jest regeneracja masy, w tym wypadku jeśli trzeba ją wyjmować, przerabiać mechanicznie, czy ręcznie na powietrzu i z powrotem ładować. Otóż w Tegel zastosowano wybieg, który jest często stosowany, ażeby uniknąć przerabiania masy, mianowicie do gazów doprowadza się około 5% powietrza, zanim wejdą one do urządzeń odsiarkowujących. Wprawdzie rozcieńcza się w ten sposób nieco produkowany gaz, jednak uzyskuje się to, że bez specjalnego przerabiania masy, doprowadza się za jednym zachodem, zawartość siarki do 50%. Taką masę stosuje się już wprost do fabrykacji kwasu siarkowego. Trzeba się jednak liczyć z tem, że nie wszystkie

masy jednakowo się zachowują. Podczas gdy masy czyszczące jednego pochodzenia, pozwalają na uzyskanie koncentracji siarki do 50%, to inne masy przy tej samej szybkości przepływu gazów i w tym samym czasie dopuszczają tylko do 15% koncentracji. Oczywiście takie czynniki powodują duże odskoki i w kosztach operacyjnych oczyszczania. Poza tem na koszt odsiarkowywania gazu wpływa wybitnie stopień zawilgocenia masy, którą z reguły kupuje się z zawartością 20 do 30% H_2O . O ile masa posiada powyżej 35% H_2O , to wogóle nie nadaje się do użytku. W tym bowiem wypadku stanowi zbyt wielki opór dla przepływających gazów. Masę zużytą o 50% S i zawartości około 20% H_2O , przetwarzają w Tegel we własnej kwaszarni na kwas siarkowy. Masę spalają w dwu zwykłych piecach do prażenia pirytów, pionowych, obrotowych, o trzech kondygnacjach. Dalsze natomiast utlenianie SO_2 do SO_3 i produkcja H_2SO_4 odbywa się w komorach ołowianych. Zarówno maksymalna zdolność chłonna masy, jak też i stopień działania masy, zależy w dużym stopniu od szybkości prowadzenia gazów przez masę. Ta szybkość powinna być bardzo niewielką.

W zależności tedy od tych właśnie czynników, jak też i od ilości wyprodukowanego gazu w stosunku do zdolności przerobowej instalacji, zmieniają się i koszty operacyjne przypadające na 1 m^3 . Z raportów, które przeglądałem w gazowni berlińskiej, koszty te wahają się około 0,60 do 2,20 M za 1000 m^3 odsiarkowanego gazu. Jak widzimy, są to bardzo duże wahania, które wszelkie obliczenia porównawcze czynią bardzo trudnymi.

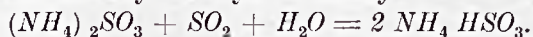
Kwasu siarkowego tą drogą wyprodukowanego z reguły nie starczy dla zubożenia otrzymanego przez gazownię amonjaku. Część tedy H_2SO_4 trzeba dokupować, ażeby możliwą była produkcja siarczanu amonowego. Ilość dokupowanego H_2SO_4 zależy od składu węgla, mianowicie od stosunku azotu do siarki zawartych w węglu.

Produkcja siarczanu amonowego wynosi w Tegel obecnie około 30 t dziennie. Zakłady w Tegel posiadają olbrzymie laboratorium badawcze i całą dość dużą gazownię doświadczalną, gdzie pracuje kilkunastu inżynierów pod kierownictwem dyrektora tego oddziału badawczego. W tych właśnie laboratorjach przestudjowano i inne metody.

2. Na dużą dość skalę, gdyż na 10000 $m^3/dobę$ przestudjowano proces *Burghera*. Proces polega w zasadzie na tem, że przedewszystkiem absorbuje się siarkę w zwykłej masie oczyszczającej, suchej, a po wysyceniu jej, poddaje się masę ogrzaniu przez przepuszczenie gorącego do 300° powietrza. Tym sposobem uzyskuje się z masy czyszczającej wprost SO_2 :

$$4FeS + 7O_2 = 2Fe_2O_3 + 4SO_2 + 583 \text{ kal.}$$

Te kwaśne gazy absorbuje się w ługach, zawierających siarczyn amonowy i zamieniają się na kwaśny siarczyn amonowy:



Kwaśne ługi następnie służą do wyciągania amonjaku z gazów, przyczem zamieniają się znów na obojętny siarczyn amonowy i tak w kółko, aż zaczną wytrącać się kryształy siarczynu amonowego.

Ta metoda na pozór korzystna, gdyż pozwala niemal bezpośrednio z gazów przejść do związku siarki z amonjakiem, co jest niewątpliwie bardzo pojętne, natrafiła na znaczne przeszkody w zastosowaniu. Przedewszystkiem stosunek siarki do azotu w gazach jest bardzo różny i nie zawsze pozwala na otrzymanie siarczynu amonu, bez reszty. Następnie zużycie aparatury okazało się bardzo znacznem, co musiało podnieść stawkę amortyzacyjną, a zatem i koszty operacyjne ponad normę dopuszczalną.

Wreszcie co do samego produktu końcowego, podniesiono cały szereg zastrzeżeń, mianowicie, czy siarczyny wogóle dadzą się użyć w miejsce siarczanów. W rezultacie instalację próbną w Tegel rozebrano i dalej badań nie prowadzono, stwierdzono bowiem, że zarówno ta metoda, jak i pewna odmiana tak zwana mokra, nie daje odpowiednich rezultatów pod względem kosztów operacyjnych.

3. Obecnie pracują w Tegel nad zupełnie inną metodą odsiarkowywania. Mianowicie wyszli oni, a właściwie *Rostin*, kierownik laboratorium badawczego w Tegel, z bardzo słusznego założenia: Skoro trudno jest złożyć na barki uzyskiwanej siarki cały ciężar kosztów odsiarkowywania gazów, to należy ten proces połączyć z możliwie innemi jeszcze korzyściami, które mogłyby rekompensować konieczność czyszczenia. I tutaj poszedł *Rostin* w tym kierunku, ażeby uzyskać taką masę oczyszczającą, któraby, działając jeszcze jako masa kontaktowa, powodowała uboczne pożyteczne reakcje. Mianowicie chodziło o to, ażeby przez działanie kontaktowe przy odsiarkowywaniu zwiększyć ilość benzolu w gazie, oraz ilość amonjaku. Otóż taką masę kontaktową udało się podobno uzyskać i przy jej zastosowaniu w pewnych ściśle określonych warunkach, gaz uwalnia się od siarki, a jednocześnie zwiększa się ilość benzolu uzyskiwanego na innem miejscu o 15 do 20%, oraz amonjaku od 10 do 15%. Te nadwyżki już podobno mogą pokryć koszty czyszczenia gazów. Przy tem regeneracja masy nie napotyka na specjalne trudności, ponieważ siarka w postaci H_2S uchodzi przy przedmuchiwaniu parą wodną.¹⁾ Niestety, ponieważ poza próbne

¹⁾ Jako masy kontaktowej używają zdaje się masy, zawierającej między innymi *Ca* i *Al*.

stadjum prace jeszcze nie wyszły, przeto nie chciano mi więcej żadnych szczegółów w tej materji podać, oprócz tego, że reakcja odbywa się w wieżach oraz, że gazy idą do odsiarkowywania jeszcze przed pójściem do płóczek odbenzolujących. Oczyszczenie gazów kokso- wych wymaga jak już wspomniałem, wielkich mas czyszczących, te zaś rozłożone poziomo, zajmują wielkie przestrzenie. Przy coraz bardziej wzrastającej drożyznie ziemi i konieczności intensywniejszego wyzyskania terenu, jedną z myśli było zamienianie urządzeń czyszczących ustawionych poziomo, na urządzenia pozwalające na wyzyskanie przestrzeni w pionie. Takie urządzenia mogły być zastosowane przy płynnym stanie masy chłonnej.

4. Do tej grupy metod, które jednak podobnie jak metoda Burgheisera dają do bezpośredniego otrzymania połączeń siarki z amonjakiem z pominięciem konieczności produkcji kwasu siarkowego, należy metoda Felda oraz pewna jej odmiana, instalowana przez Koppersa, no i najnowsza Terna. W kilku miejscach w literaturze były wzmianki i nawet dokładniejsze opisy o stosowaniu metody Felda, z dobrym rezultatem i to w komunikatach z 1926 roku. Tymczasem, jak się okazało na miejscu, wprawdzie wypróbowano przed laty tę metodę, we wspomnianej fabryce, na którą wskazywano, jako na źródło powstania metody, ale na skutek zbyt dużych komplikacyj od szeregu lat fabrykę tę zatrzymano.

Metoda w zasadzie jest dowcipna i może służyć jako wzór dochodzenia do celu bardzo okólnymi drogami. Ponieważ ta metoda jednak jest zarzucona, przeto ograniczę się tylko do przedstawienia schematu całego przebiegu, w jednej z postaci, przez jakie wogóle pomysł Felda został przeprowadzony. Jako płynu absorbującego używano siarczanu żelazawego. Podczas absorbcji zachodzą następujące reakcje: W pierwszym rzędzie powstaje siarczek żelaza i siarczan amonowy:



FeS oddziela się od roztworu siarczanu amonowego i poddaje się działaniu SO₂ otrzymanego w innym miejscu z siarki wyosobnionej:



powstaje tiosiarczan i siarka, którą spala się dla uzyskania SO₂. Celem uzyskania większej ilości siarki utworzony tiosiarczan poddaje się działaniu H₂S przyczem zachodzi reakcja:

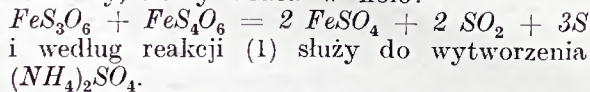


Tę siarkę również wyodrębnia się i spala na SO₂, natomiast FeS wraca pod działanie SO₂.

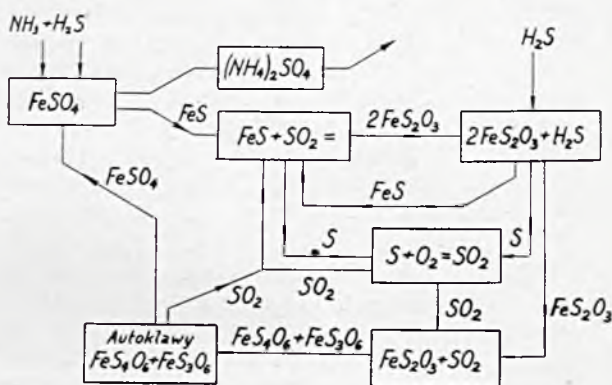
Część tiosiarczanu poddaje się w dalszym ciągu działaniu SO₂ przyczem tworzą się politioniany:



i wreszcie politioniany gotowane dają siarczan żelazawy, który wraca w koło:

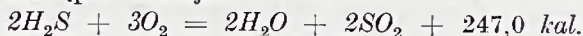


W rezultacie ma powstawać siarczan amonowy i siarka. Pomijając bardzo zawikłany charakter procesu, oczywiście trudno jest dobrać węgiel o takim właśnie, a nie innym stosunku S i N₂. Może się zdarzyć że nadmiaru siarki wogóle nie będzie, a tylko nawet niedmiar.

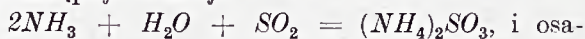


Rysunek 1

5. Inna metoda tego samego kierunku, to metoda Bähra. Tę metodę stosowano przez cztery lata w postaci urządzenia próbnego w Dortmundzie w Tremoniawerke, należącym do koncernu Vereinigte Stahlwerke A. G. polega ona na tem, że do gazów kokso- wych dodaje się pewnej ilości powietrza zresztą bardzo małej, poczem przeprowadza przez masę katalityczną, gdzie powinna nastąpić reakcja



Temperatura, przy której otrzymuje się zupełne utlenienie H₂S jest bardzo ściśle ograniczona, i dlatego gazy muszą przechodzić przez szereg chłodziń, grzejników i konwertorów (wymyenników cieplnych). Wreszcie gazy idą do chłodziń ze skrobaczkami, gdzie następuje reakcja



i osadzony na ścianach naczynia siarczyn amonowy zostaje zeszkobany. Zupełne uwolnienie gazów od mgły siarczynu uzyskuje się przy pomocy odpylacza elektrycznego. W Tremoniawerke metoda ta jednak nie znalazła zastosowania, a Bähr sprzedał patent I. G. Farbenindustrie, jednak zdaje się, że również nigdzie go na większą skalę nie stosują.

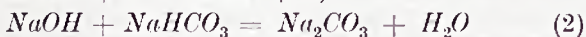
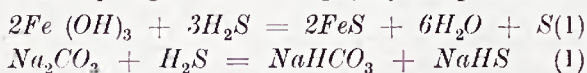
6. Ostatnio opublikowaną metodą, którą również do grupy kombinowanej należałoby zaliczyć, jest metoda Terna. Polega w zasadzie na tem, że H₂S absorbuje się na drodze suchej w masie czyszczącej. Następnie masę tą wypraża się, uzyskane SO₂ utlenia

się w luku elektrycznym do SO_3 , poczem gazy idą do specjalnych komór, gdzie wiążą się z amonjakiem gazowym według równania $SO_3 + H_2O + 2NH_3 = (NH_4)_2SO_4$. Mgłę taką, która w danych warunkach musi powstać, wydziela się w filtrze elektrycznym. Ta jednak metoda nie jest właściwie metodą czyszczenia gazów, gdyż ta część pozostaje taką, jak przy zwykłym czyszczeniu suchem, lecz metodą przeróbki masy czyszczącej na siarczan amonowy. Należy tylko wątpić, czy utlenianie SO_2 istotnie w luku elektrycznym idzie ze 100% wydajnością materiałową i z dobrymi efektami energetycznymi. Byłaby to właściwie rewelacja w dziedzinie produkcji siarczanu amonowego wogóle, a kwasu siarkowego w szczególności. Z pośród omówionych instalacji, tylko niektóre są lub były w ruchu, większość natomiast była tylko instalacjami próbnymi lub znajdowała się co najwyżej w budowie.

Trzecią grupę metod odsiarkowywania gazów koksowniczych stanowiłyby odsiarkowywanie zmierzające do otrzymania czystej siarki. Niektóre z tych instalacji widziałem zastosowane w ruchu fabrycznym już na dużą skalę, niektóre zaś na razie jeszcze na skalę doświadczalną.

Jedną taką instalację, którą oglądałem, zbudowała Gasverwertungs Ges. w Sodingen-Herne, dla odsiarkowywania gazu koksowego celem użycia go do syntezy amonjaku. T-wo to zakupuje gaz koksowy z koksowni prosperujących przy kopalniach węgla, oczyszcza zakupiony gaz i przerabia go na amonjak. Gaz koksowy, zawierający przeciętnie około 47% H_2 i 8 g siarki w 1 m^3 , najpierw odsiarkowują, następnie wyodrębniają wodór w urządzeniach Lindego i t. p., a resztę gazu, zawierającego węglowodory odsyłają do koksowni.

Instalacja przerabia około 360000 m^3 gazu na dobę dla produkcji 60 t związanego azotu. Metoda odsiarkowywania gazów tutaj stosowana polega na następujących procesach:

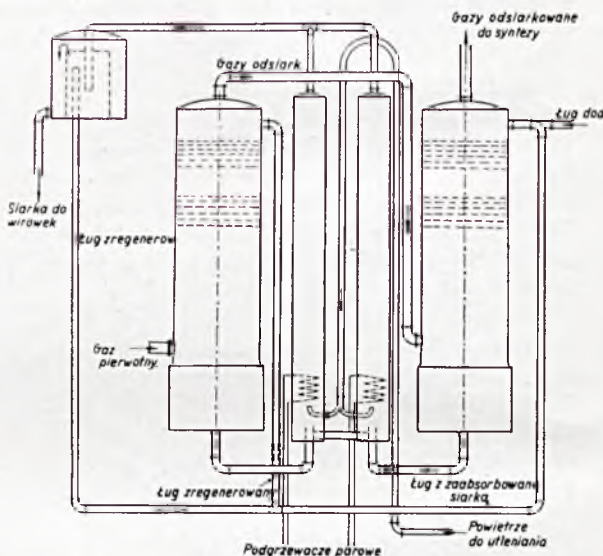


Roztwór sody w którym jest zawieszony bardzo rozdrobniony wodorotlenek żelazowy, absorbuje z gazów H_2S niemal ilościowo, przyczem mamy reakcję (1).

Następnie przez taką zawiesinę przepuszcza się drobnymi pęcherzykami powietrze, przyczem następuje utlenienie poprzednio utworzonych związków (2). Otrzymuje się tutaj siarkę, która wraz z wytworzoną pianą wy-

plywa ku górze, skąd może być ściągnięta tak jak pianka z kawy do oddzielnych zbiorników. Natomiast zawiesina $Fe(OH)_3$ zostaje użyta z powrotem do procesu. Oddzielenie następuje w sposób zupełnie dostateczny na podobieństwo flotacji przy kruszczach.

Stwierdzono, że do 60 g tiosiarczanów w litrze nie tamowało procesu. Na ilości powstających tiosiarczanów, jak i na całym przebiegu utleniania, wpływa wybitnie temperatura, przy której proces zachodzi. Optymalna temperatura wynosi 30°. Reguluje się ją przy pomocy ogrzewania pośrednią parą wodną w węzownicach.



Szkice instalacji Koblentechnik.

Rysunek 2

Odbywa się ten proces w dwu szeregach wież, w jednym szeregu następuje absorbcja w drugim utlenianie. Przy tem absorbcja odbywa się w przeciwnym kierunku z gazami w wieżach absorbcyjnych, wypełnionych drewnianymi listwami ułożonymi w formie pakietów, natomiast utlenianie następuje w kierunku zgodnym w wieżach do utleniania pustych; płyn wędruje ku górze wieży utleniającej, tak jak i gazy do utleniania. Powietrze musi być wtłaczane pod ciśnieniem równym wysokości słupa cieczy w wieży.

Ług do odsiarkowywania zawiera około 5 do 6 g sody w litrze, oraz około 3 g Fe .

Instalacja na 360 000 m^3 na dobę zużywa 1,5 t sody czyli około 4 g sody na 1 m^3 gazu. Jako wodorotlenek żelaza daje się rudę darniową dobrze rozbeltaną, lub też szlam czerwony pochodzący z fabryk Al_2O_3 .

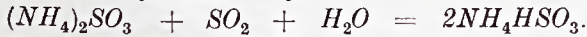
W tej instalacji używano początkowo siarczanu żelazowego, stwierdzono jednak, że nie jest to ani wygodne, ani praktyczne. Z biegiem czasu w ługach odsiarkowujących gromadzą się pewne ilości tiosiarczanu. Jednakże nie

powodują one trudności w ruchu, tylko pewne straty sody.

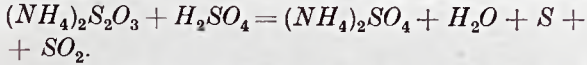
Podobną metodę, tylko z drobnymi konstrukcyjnymi zmianami, stosują na jeszcze większą skalę w Herne-Schammrok również do gazów dla syntezy amonjaku. Tam znów produkcja ma wynosić około 80 t związanego azotu dziennie, to znaczy dla 480 000 m³ gazu (dziennie). Na tę samą metodę budują jeszcze wielką instalację pod Amsterdamem. Nie mogłem jej jednak zwiedzić. Kalkulacja kosztów operacyjnych przy tej metodzie waha się około 1,80 do 2 M za 100 m³ oczyszczonego gazu.

8. Odmianę tej mody lansuje Towarzystwo Still'a w Reklinghausen. Używają oni w miejsce roztworu sody, amonjakałnej zawiesiny Fe(OH)₃ dla absorpcji H₂S. Utlenianie natomiast odbywa się w tensam sposób, jak i w Sodingen, powietrzem. Potem część uzyskanej siarki spalają na SO₂.

Powstały SO₂ absorbują ługiem, zawierającym siarczyn amonowy



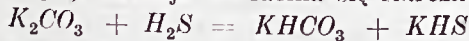
Kwaśne ługi neutralizuje się wodą amonjakałną i część obojętnych ługów idzie do absorpcji SO₂ (2/3), a część do rozpuszczenia surowej siarki. Przytem tworzy się



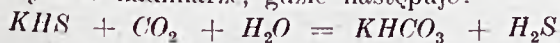
Chodzi tutaj o uzyskanie bardzo czystej siarki. Jednakże tej metody nie stosuje się nigdzie.

Jak widać przy metodzie stosowanej w Sodingen koszty operacyjne są wyższe, aniżeli niższa granica kosztów przy metodzie suchej, i niewiele niższe aniżeli granica górna.

9. Do tej samej kategorii metod należałoby zaliczyć metodę Petit'a wykonywaną w Maastricht przez Towarzystwo Holando-Belge. Jest to koksownia, która część swego gazu odsiarkowuje celem otrzymania siarki a gaz odsiarkowany zużywa sama fabryka. Instalacja o próbnym charakterze jest zbudowana na 10 000 m³ na dobę. Proces przebiega następująco: gaz wprowadza się od dołu do wieży z wypełnieniem (pierścienie Raschig'a), od góry wprowadza się roztwór węglanu potasowego lub sodowego. Następuje reakcja tworzenia się siarczku potasu:

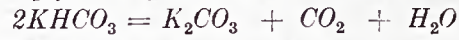


Ług taki wprowadza się teraz do saturatorów przedmuchiwanym bezwodnikiem węglowym w nadmiarze, gdzie następuje:



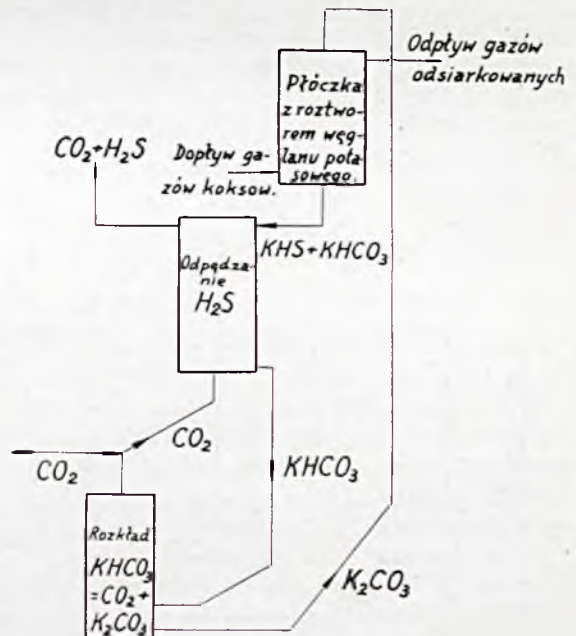
czyli wywiązywanie się siarkowodoru. Ług z kwaśnym węglanem potasowym wędruje

dalej do odpowiednich wymienników ciepłych i do rozkładczych rezerwoarów, gdzie pod wpływem ogrzewania zamienia się



i obojętny wraca do koła celem absorpcji H₂S.

Natomiast siarkowódor, który odpędzono z ługu, może być użyty w rozmaity sposób. Sam właściciel patentu Petit proponuje absorbowanie H₂S w masie czyszczącej metodą suchą, a potem przy pomocy trójchloroetylenu ekstrakcją siarki, której ilość w masie może dochodzić do 70%. Gaz dochodzący do suchej masy oczyszczającej jest suchy i pozbawiony eteru, wobec tego jest mniejsza obawa zlepienia się całej masy, co pozwala na zastosowanie grubszych pokładów masy czyszczącej do 1 lub 1,5 m. W ten sposób przewiduje się uzyskanie bardzo czystej siarki, stosowanej dla wulkanizacji lub innych celów, cena takiej siarki jest nieco wyższa, aniżeli siarki uzyskanej inną metodą. Ten pomysł mógłby wywołać zarzut, że nie usuwa wcale metody suchej, lecz przeciwnie jeszcze rozszerza ją. Drugim tutaj zarzutem mógłby być ten, że chcąc zupełnie odpędzić z ługów siarkowódor, trzeba stosować nadmiar CO₂ i wówczas uzyskuje się gazy zawierające zaledwie około 17% H₂S reszta zaś CO₂. Uwolnienie natomiast roztworu węglanu potasowego od śladów nawet siarkowodoru jest konieczne, ze względu na późniejszą dokładność oczyszczania gazów od H₂S, o zwiększonym zatem koncentracji H₂S w gazach trudno jest myśleć.

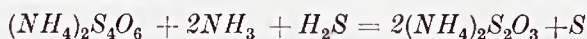


Schemat instalacji Petit'a.

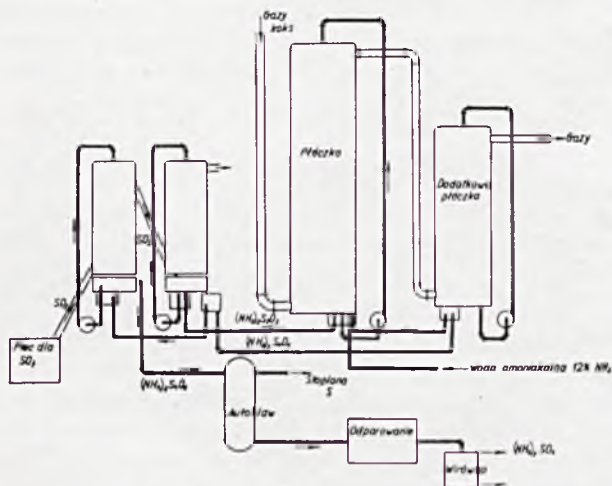
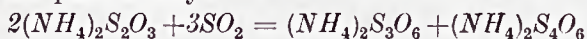
Rysunek 3

Podobno jedna z firm na niemieckim Górnym Śląsku, mianowicie Pless w Waldenburgu, buduje instalację tego typu, ale gazy CO_2 , zawierające 17% H_2S ma prowadzić wprost do przestrzeni pieców do prażenia piryków i razem spalać, uzyskując w ten sposób zwiększoną produkcję H_2SO_4 . Większe instalacje tego typu jeszcze nie istnieją.

10. Do metody kombinowanej, gdyż otrzymującej i siarkę i siarczan amonowy należałoby zaliczyć metodę Koppers'a. Są to również bardzo świeże próby, co do których mamy narazie bardzo niewiele szczegółów. Istnieją takie urządzenia w Obernkirchen „Gesamtbergamt”. Koppers, jednak, który ten ruch prowadzi, nie kwapi się narazie z rozpowszechnieniem metody i nie chce instalacji pokazać, zatem muszą tam być poważniejsze braki, a w dodatku wszelkie kalkulacyjne dane firma Koppers przedkłada bez zobowiązania. Istota metody polega na pewnej odmianie pomysłu Felda, jednakże z tem, że udaje się Koppers'owi azot cyjanu zamienić na siarczan amonowy i tym sposobem zwiększyć wydajność siarczanu podobno o około 15%. Proces przebiega prawdopodobnie w sposób następujący: Otrzymaną z gazów wodę amonjalkalną dokoncentrowuje się do 12%. Gazy uwolnione częściowo od amonjaku wędrują do wież zraszanych ługiem amonjalkalnym, pochodzącym z następnych faz fabrykacji, a zawierającym politioniany amonowe. W odpowiedniej aparaturze przy pomocy tego ługu uwalnia się gazy od CN , H_2S , i NH_3 , mianowicie:



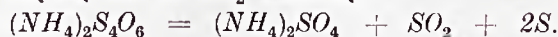
W ten sposób powstaje tiosiarczan, który zostaje regenerowany pod wpływem traktowania go bezwodnikiem SO_2 i zamienia się na politioniany.



Szkic instalacji Koppers'a.

Rysunek 4

Roztwór zaś politionianów idzie częściowo w koło do absorbowania świeżych ilości H_2 , CN i NH_3 , częściowo zaś poddaje się go działaniu wyższej temperatury, w autoklawach, gdzie rozpada się na siarczan amonowy częścią zaś na SO_2 i siarkę.



Przy panującej temperaturze w autoklawach siarka jest płynna i daje się łatwo odpuścić. Siarczan amonowy natomiast dość stężony idzie dalej do odparowania.

Przedstawienie przebiegu w postaci takich reakcji jest oczywiście bardzo uproszczone, wskazuje jednak na zasadniczą linię procesu.

Instalacja Koppers'a zdaje się być bardzo celową, jednakże, żywot tej metody jest jeszcze bardzo krótki i nie można wydać sądu o tem, w jakim stopniu cały proces zadowalająco idzie. Nawet w tem schematycznym przedstawieniu metoda nie jest wolna od pewnych zarzutów. Dopiero w 1928 roku zbudowano próbne urządzenia, a obecnie wykończają nieco większe urządzenia, mianowicie instalacje na 600 t węgla lub 180 000 m^3 gazu dziennej przeróbki. Z danych, dostarczonych przez firmę instalacyjną, nie można się zorientować w kosztach oczyszczania 1 m^3 gazu. Firma podaje tylko zysk, jaki się ma na skutek pewnych oszczędności technicznych i zwiększonej produkcji siarczanu amonu, oraz zbędności stosowania kwasu siarkowego.

Te zasadnicze procesy wskazują, że na metody odsiarkowywania gazów koksowych trzeba patrzeć z dwóch punktów widzenia. Jeden, to sam mechanizm oczyszczania, czyli pytanie, co wynoszą właściwie koszty operacyjne związane z oczyszczaniem gazów koksowych. Drugi zaś, jakie produkty uboczne po oczyszczeniu można uzyskać i które z nich w danych warunkach lokalnych i ogólnych dadzą się lepiej spieniężyć.

Otóż koszty operacyjne wszystkich metod będących od niejakiemu czasu w ruchu, wahają się tak znacznie, że wszystkie zająbiają się w dużym interwale o siebie i można powiedzieć, że w granicach dopuszczalnych nie wiele od siebie odbijają, lub, że nawet są identyczne.

Inaczej może się sprawa przedstawiać, jeśli patrzymy na to, jakie produkty uzyskujemy danymi metodami i jak mamy je szacować.

Tutaj realnie mamy trzy produkty do wyboru: pierwszy, to siarka zawarta w masie czyszczącej, która stanowi namiastkę piryków i może służyć do produkcji kwasu siarkowego, masy Lux'a, Laminga i t. p. Drugi, to siarka w postaci rodzimej, którą można sprzedać jako taką w tej lub innej formie (Kohletechnik, Petit, Still i in.). Trzeci wreszcie to bezpośredni siarczan amonowy (Koppers, Tern, Burghaiser i in.),

który sam przez się stanowi produkt handlowy, jak dotąd dość poszukiwany.

W pierwszym przypadku możemy liczyć, że koszt oczyszczenia dla przykładu 300 000 000 m³ wyniesie 450 000 M. Otrzymujemy przytem 2 400 000 kg siarki, lub 4 800 000 kg masy zużytej, licząc jako piryty. Piryty stanowią około 40% kosztów własnych produkcji H₂SO₄, ponieważ cena kwasu dzisiaj jest około 8 gr za kg, przeto za 1 kg masy można liczyć 3,2 gr lub ok. 1,5 fen. razy 4 800 000 = 72 000 M.

W drugim wypadku rachunek w przybliżeniu jest ten sam. Jak mi podawano w Herne-Sodingen za 1 kg siarki wprost z płóćki płać od 2—4 fen. czyli przeciętnie licząc 3 fen. A zatem rachunek schematyczny byłby ten sam: koszt czyszczenia 300 000 000 m³ 450 000 M wartość siarki 2 400 000 kg po 3 fen. 72 000 M Inaczej nieco u Petita, gdzie przez stosowną ekstrakcję możemy otrzymać czystą bardzo siarkę dającą się sprzedać po cenie wyższej, jak liczą nawet po 8 fen. za 1 kg, lub jeszcze wyżej, co stanowiłoby około 192.000 M. Trzeba jednak uwzględnić koszty ekstrakcji wraz z odnośną amortyzacją oraz niewykończenie metody.

W przypadku trzecim produkt uzyskany stanowiłby siarczan amonowy. Zakładając, że całe 2 400 000 kg siarki przeprowadzimy w siarczan amonowy, to uzyskamy 9 700 000 kg (NH₄)₂SO₄ o wartości około 2 050 000 M. przy czem zawartość azotu wyniesie około 2 088 000 kg N₂. Odejmując zatem od sumy 2 050 000 M jeszcze wartość azotu, licząc po 0,9 fen za 1 kg N₂, czyli około 1 880 000, dostajemy na wartość siarki 170 000.

Ale tę sumę trzeba zmniejszyć o niepewność, jaką należy żywić do tej metody, z powodu braku wszelkich danych, odnoszących się do ruchu na skalę fabryczną, gdyż nie jest ona nigdzie wykonywaną przez jako tako miarow-

dajny okres czasu, a firma instalacyjna ze względu na swoją solidność, narazie wstrzymuje się od rozpowszechnienia metody, nie mając zupełnie pewnych danych.

Wnioski, jakie możnaby z obecnego stanu sprawy odsiarkowywania wysnuć, są następujące:

Do dzisiaj zyskały prawo obywatelstwa na wielką skalę dwie metody odsiarkowywania, mianowicie stara sucha metoda, oraz mokra stosująca roztwór węglanu sodowego, z zawieszonym wodorotlenkiem żelazowym. W obecnej chwili wprowadza się dopiero metody Petita i Koppers'a. Przyczem metoda Petita nie nastrocza poważniejszych zastrzeżeń i budzi zaufanie w możliwość zadowalającego prosperowania, natomiast Koppers'a, może nawet okazać się korzystną, jednakże, dotychczas niema żadnych danych, uzasadniających jakieś pozytywne rozwiązanie sprawy.

Co się zaś tyczy możliwości na przyszłość, to zdaje się, że droga postępu wiedzie przez zastosowanie takich mas oczyszczających, któreby według pomysłu Rostina, jednocześnie z odsiarkowywaniem powodowały i inne korzystne reakcje pomiędzy składnikami gazu koksowego.

ZUSAMMENFASSUNG.

Der Verfasser gibt einen kritischen Ueberblick der Entschwefelungsmethoden von Kokereigasen.

Von vielen Methoden, die bisher erprobt wurden, sind nur zwei, von technischer Bedeutung: das trockene Verfahren mit trockenem Eisenhydroxyd, sowie das nasse, welches mit einer Aufschwemmung von Eisenhydroxyd in wässriger Natriumcarbonatlösung arbeitet.

Zwei andere Methoden nämlich die von Petit und die von Koppers beginnen erst, sich ihre technische Bedeutung zu erkämpfen, und es fehlen zur Zeit genügende Angaben über Erfahrungen im Betrieb mit diesen Methoden.

Dział sprawozdawczy.

Documentation.

15. Diversa.

Inż. Jerzy PFANHAUSER.

Ziemia okrzemkowa i jej zastosowanie w przemyśle.

La diatomite et sa application industrielle.

Okrzemkami (niem. Kiesलगur) nazywamy kongregacje skorupki krzemionkowych z różnych gatunków alg i innych roślin morskich, a także słodkowodnych. Należy zaznaczyć, że okrzemki nie mają nic wspólnego z t. zw. „terre d'infusoires” (niem. Infusorienerde), mineralnemi pozostałoś-

ciami pochodzenia zwierzęcego (po wymoczkach). Istnieje szereg nazw handlowych, jednoznacznych z okrzemkami, jak: Celite, Filter-Cel, Calatom, Pacatome, Hyflo-Super-Cel, Featherstone, Tri-O-Lite, Atomite, Sil-OCel.¹⁾

Produkcja. Głównym producentem okrzemek są Stany Zjednoczone (r. 1926 — 77791 t). Mniejszymi producentami są: Algier, Francja, Niemcy, Irlandja, Włochy, Hiszpanja, Szwecja, Norwegja, Kanada, Japonja, Australja i połudn. Afryka.

¹⁾ J. H. Frydlander, Rev. prod. chim. 32, 145, (1929).

Zawartość krzemionki w okrzemkach różnego pochodzenia waha się pomiędzy 80 — 89%. Oto parę charakterystycznych analiz:

	I.	II.	III.	IV.
SiO_2	80,53 %	88,68 %	77,06 %	58,18 %
Al_2O_3	5,80 %	2,68 %	8,50 %	0,40 %
Fe_2O_3	1,03 %	śląd	1,20 %	0,91 %
CaO	—	1,61 %	1,32 %	2,39 %
MgO	—	1,30 %	0,73 %	0,86 %
$K_2O + Na_2O$	—	—	—	0,25 %
H_2O i ciał org.	12,03 %	5,54 %	10,10 %	36,21 %

Oczyszczanie i klasyfikacja. Sposób oczyszczania ziemi okrzemkowej zależy od struktury fizycznej i formacji geologicznej. Formacje starsze są zbite i zawierają 25—40% wilgoci. Po usunięciu nawierzchni dobywa się ziemię okrzemkową w postaci brył, które tnie się na bloki foremne. Odpadki po dłuższym suszeniu na powietrzu miele się na pył. Czyste okrzemki po wysuszeniu zawierają około 4% wody konstytucyjnej. Zawartość ciał organicznych waha się w szerokich granicach od 1,5 do 50%, zależnie od pochodzenia z pokładów suchych, lub z jezior. W celu usunięcia wilgoci i ciał organicznych kalcynuje się ziemię okrzemkową w temperaturze od 500 — 600°. Niektóre gatunki ziemi okrzemkowej, pochodzącej ze Stanów zachodnich, są sprzedawane bez poprzedniej kalcynacji. Zanieczyszczenia mineralne ziemi okrzemkowej to żelazo, glinaka, tlenki wapnia, magnezu i alkalia. O ile zawartość żelaza przekracza 1,5%, to po wyprażeniu ziemia okrzemkowa przyjmuje zabarwienie czerwono-ceglaste. Przez prażenie z małym dodatkiem sody, chlorku sodu i węglanu magnezu, zabarwienie to daje się usunąć. Należy jednak unikać nadmiaru tych odczynników, ażeby okrzemki nie straciły swych własności filtracyjnych i izolacyjnych. Zawartość wapna powoduje w czasie prażenia również zabarwienie czerwone. Przez przeprażanie naturalnego materiału z 5% chlorkiem sodu i przez sproszkowanie uzyskuje się białą ziemię okrzemkową bardzo porowatą, nadającą się specjalnie do filtrowania soków cukrowych¹⁾. Prażenie odbywa się w piecu rotacyjnym, zaopatrzone w regulację szybkości obrotów.

Własności. Ziemia okrzemkowa jest nierozpuszczalna w kwasach i roztworach soli neutralnych, atakują ją kwas fluorowodorowy i ługi alkaliczne. Jest odporna na działanie gorąca i zimna i nie zmienia się. Między 500 — 800° traci wodę konstytucyjną. W celu rozpoznania naturalnego produktu, należy go podgrzać do 600°, o ile zawiera żelazo, przyjmie barwę czerwoną.

Rzeczywista gęstość ziemi okrzemkowej wynosi 2,1—2,2/25°. Gęstość pozorną jest znacznie mniejsza i wynosi 0,45 do 0,50. 1 l ziemi okrzemkowej suchej w proszku waży 250—120 g. Pozorna gęstość ziemi okrzemkowej pozwala ocenić jej jakość fizyczną, a stąd przeznaczenie w przemy-

śle. Zazwyczaj materiały najłżejsze znajdują najrozszejsze zastosowanie. Okrzemki posiadają bardzo silną zdolność absorbowania wody: 1,5 do 3-krotną swjej wagi. Przez wypędzenie wody konstytucyjnej zwiększa się zdolność absorbcyjną okrzemków. Porowatość zwiększa się z temperaturą prażenia, aczkolwiek pozorną gęstość aż do 700° nie ulega zmianie. Powyżej, a szczególnie około 870° następuje wewnętrzne przeobrażenie struktury porowatej, przyczem gęstość pozorną rośnie, a nawet osiąga rzeczywistą 2,2. Punkt topliwości okrzemków w zależności od stopnia czystości wynosi 1400 do 1750°.

Przewodnictwo termiczne rośnie z temperaturą. Wynosi ono dla okrzemków sproszkowanych w 200° 0,000 127 kal/sek, zaś w 800° 0,000 397 kal/sek. Specjalna aparatura służąca do określenia współczynnika przewodnictwa, została opracowana przez U. S. Bureau of Standards i opisana przez pp. Calvert i Caldwell¹⁾. W celu orzeczenia, do jakich celów dany gatunek ziemi okrzemkowej najlepiej się nadaje, z wielką korzyścią posilkować się można mikroskopem.

Zastosowanie ogólne. Najbardziej charakterystycznymi właściwościami ziemi okrzemkowej, jest jej wielka porowatość w związku z bardzo małą pozorną gęstością, a z drugiej strony jej pasywność chemiczna, wynikająca ze struktury całkowite krzemionkowej. Stąd konsekwentnie da się przewidzieć zastosowanie: jako materiał filtracyjny i izolacyjny, a także absorbujący dźwięki. Niezliczone komórki, napełnione powietrzem stanowią doskonałą przeszkodę dla przenikania ciepła (zmiana temperatury). Ziemia okrzemkowa stanowi doskonały materiał do polerowania metali, działającą swą powierzchnią łagodnie a skutecznie. Poniżej zostaną omówione nieco szerzej najważniejsze zastosowania ziemi okrzemkowej w przemyśle.

Isolacja. Dzięki niewielkiemu przewodnictwu cieplnemu, należy ziemia okrzemkowa do najlepszych materiałów izolacyjnych i to w szerokich granicach temperatur. Zanieczyszczenie n. p. krzemionką innego pochodzenia osłabia własność izolacyjne ziemi okrzemkowej. Ziemia okrzemkowa w postaci proszku jest stosowana do budowy pieców i innych instalacji ogrzewniczych. Duże zastosowanie przy budowie pieców i kotłowni znajdują brykiety z ziemi okrzemkowej. Brykiety te są preparowane przy użyciu ciśnienia i odpowiedniego lepiszcza. Wytrzymują temperatury od 1090 do 1370° i nie tracą nic ze swych własności izolacyjnych (warstwa grubości 12,2 — 18,3 mm posiada zdolność izolacyjną w tym stopniu, co warstwa grubości 225 mm z brykietów ogniotrwałych).

Przy budowłach wprowadza się pomiędzy mury i ściany ziemię okrzemkową sproszkowaną lub w kawalkach, w celu dobrej izolacji przeciwko

¹⁾ Pat. ang. 229021.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. 16, 483-490, (1924).

chlodom. Podobno chroni ona również przeciwko pleśni i robactwu. Także ryzyko pożaru jest znacznie mniejsze, niż kiedy jako izolacji cieplnej używa się masy korkowej.

Dalsze zastosowanie izolacyjne, to zabezpieczenie wszelkich przewodów z wodą ciepłą lub parą w przemyśle lub domowym użytku, podobnie dobrym środkiem jest węglan magnezowy, ale nie powyżej 370°, gdyż w tej temperaturze przechodzi w tlenek magnezowy, przyczem współczynnik przewodnictwa znacznie wzrasta. Ziemia okrzemkowa jest dobrym materiałem do zwykłych zapraw murarskich, zazwyczaj dodaje się do nich 20% cementu portlandzkiego. Stosowaną jest zawsze jako izolacja przy budowie chłodni. Ze względu na zdolność absorbowania dźwięków, używa się ziemi okrzemkowej przy urządzeniu (budowie) sal koncertowych, kabin telefonicznych i t.d. Wreszcie używa się ziemi okrzemkowej jako wykładki ogniotrwałej do kas ogniotrwałych. Jest ona tak samo niepalną jak azbest, jest przytem lepszym izolatorem.

Filtracja. Zdaje się nie podlegać wątpliwości że najlepiej do celów filtrowania nadają się takie gatunki ziemi okrzemkowej, w której struktura poszczególnych okrzemek jest najbardziej różnorodna co do formy, a więc posiada kształty iglaste, obok okrągłych i owalnych. Jest korzystnym, jeśli dominują okrzemki o kształtach iglastych i ostrych.

Clite Company w Lompoc (Kalifornia) wytwarza trzy rodzaje ziemi okrzemkowej w proszku do filtrowania: „Filter-Cel” jest produktem surowym, sproszkowanym, posortowanym silnymi prądami powietrza, „Super-Cel” jest kalcynowany, zaś „Hyflo-Super-Cel” jest kalcynowany z alkalicami, przyczem zbyt drobne cząsteczki zostały zeń usunięte przy pomocy prądów powietrza. W operacjach na wielką skalę, zazwyczaj wyklada się płótna warstwą sproszkowanej ziemi okrzemkowej, przepuszczając przez nie mieszaninę tej ostatniej z płynem filtracyjnym. O ile płyn zawiera ciała koloidalne, to zostają one zatrzymane przez warstwę ziemi okrzemkowej i proces filtrowania posuwa się bez trudu. Koagulację zawiesiny koloidalnej przyspiesza się przez podgrzewanie. Korzyści, jakie daje zastosowanie ziemi okrzemkowej jako czynnika filtracyjnego są następujące: klarowny przesącz, proces filtrowania ułatwiony dzięki tworzeniu się na płótnach warstwy filtrującej zamiast błota, wydajność filtratu większa i lepsza barwa, mniejsze zużycie płócien, gatunek płócien może być gorszy bez szkody dla wydajności. Ziemia okrzemkowa, jako materiał oczyszczający i filtrujący, znajduje zastosowanie w cukrownictwie z trzciny cukrowej, a także z buraków (rafinacja cukru, bierze się 9,1 kg na 1 t cukru względnie 0,8 — 1 kg/m² powierzchni filtrującej;) w przemyśle fermentacyjnym do oddzielania albuminów, a także drożdży i zanieczyszczeń organicznych; przy końcu fermentacji piwnej do filtrowania pod ciśnieniem napojów musujących; do

klarowania wina; także w wypadkach, kiedy chodzi o zatrzymanie większości bakterij, zanieczyszczających płyn; przy fabrykacji niektórych barwników powstają w małych ilościach błoto i ciała żywiczne, które najłatwiej się usuwa, dodając nieco ziemi okrzemkowej przed puszczeniem na prasy filtrowe; przy fabrykacji smaleu, w celu oddzielenia olejów zemulgowanych z wodą; przy werniksach (usuwanie małych pęcherzyków powietrza); do usuwania wody w olejach mineralnych; do oczyszczania gazoliny i olejów asfaltowych; do regeneracji olejów przemysłowych; w mydlarstwie do filtrowania lugów glicerynowych, które przy podgrzewaniu już nie mętnieją; w perfumerji do usuwania nadmiaru pachnidła.

Kataliza. Często stosuje się ziemię okrzemkową do utwardniania (uwodorniania) tłuszczów w obecności katalizatora. Tłuszcze te służą do wyrobu mydeł, a pewne gatunki zużytkowuje się, jako tłuszcze jadalne. Katalizatorem jest metaliczny nikiel, dokładnie rozdrobniony. Zazwyczaj ziemię okrzemkową impregnuje się katalizatorem w ten sposób, że się ją miesza z siarczanem niklu i sodą, gotuje, poczem przepuszcza wszystko przez prasy filtrowe i wymywa dokładnie od siarczanu sodowego, w ten sposób otrzymaną masę praży się w 315° w atmosferze wodoru i miele na czarny proszek. Proszek ten wprowadza się do gorącego oleju poczem przepuszcza się wodór.

Absorbacja. Ziemia okrzemkowa jest doskonałym absorbentem dla acetyleny (dissous). W celu magazynowania tego ostatniego napelnia się cylindry ziemią okrzemkową, przepojoną acetonem, poczem wprowadza acetylen aż do nasycenia. Inny sposób polega na napelnianiu cylindrów przezprążoną mieszaniną ziemi okrzemkowej, azbestu i węgla drzewnego, impregnowanego kwasem siarkowym, następnie na wprowadzeniu acetonu. Ziemia okrzemkowa znajduje także zastosowanie przy fabrykacji materiałów wybuchowych, przede wszystkim do absorpcji nitrogliceryny, a także do absorpcji płynów dezynfekcyjnych, kwasów i bromków.

Obciążnik. Ziemia okrzemkowa bywa często wprowadzana do farb malarskich. Zapobiega ona osadzaniu się składników stałych w czasie fabrykacji, osłabia intensywność barwy i zmniejsza połysk. W przemyśle wyrobów kauczukowych znajduje zastosowanie do wyrobu ebonitów, płyt, tub, membran do pomp, skrzynek akumulatorowych, do liczników (w kombinacji z bakelitem). Prócz tego stosowaną jest, jako dodatek do wyrobu wykładek z cementu magnezowego (przez co uzyskuje się powierzchnię bardziej jednolitą), do wyrobu płyt gramofonowych, odlewów gipsowych, wosku do pieczęci, zapalek (do główek), tapet, linoleum, płócien impregnowanych, zapraw wapiennych i t.d.

Materiał polerniczny. Większość wyrobów materiałów do polerowania metali w gospodarstwie

domowem opiera się na ziemi okrzemkowej. Jest rzeczą pierwszorzędną wagi, aby proszek polerniczny nie zawierał ziarenek piasku. Okrzemki są materiałem nadzwyczaj laniwym i kruchym. Zdaje się, że pochodzące z wód słodkich są odpowiedniejsze dla celów polernicznych, od okrzemek pochodzenia morskiego. W Stanach Zjednoczonych zajmują się wyrobem materiałów polernicznych Electro-Silicon Company i Tri-O-Lite Company.

Materiały te nadają się szczególnie do polerowania wyrobów ze srebra, instrumentów chirurgicznych, naukowych etc. Płyny lub proszki polerniczne, do których dodaje się ziemi okrzemkowej, są coraz bardziej stosowane do polerowania części automobilowych, a także do polerowania części drewnianych. Najdelikatniejsze gatunki sproszkowanej ziemi okrzemkowej używane są także do wyrobu past i proszków do zębów, lub do polerowania paznogi. Nadają się doskonale do czyszczenia szkła.

Ziemia okrzemkowa zaczyna odgrywać coraz większą rolę w budownictwie, jako dodatek do cementu (1,5 do 3%). Cement taki jest łatwiejszy do obróbki, przytem wytrzymałość jego się zwiększa. W Stanach Zjednoczonych zaczynają wyrabiać dachówki z ziemi okrzemkowej.

W przemyśle chemicznym ziemia okrzemkowa znajduje zastosowanie przy wyrobie szkła wodnego (na drodze mokrej). Dzięki swej strukturze przedstawia olbrzymią powierzchnię czynną dla ługu żrącego i dlatego przechodzi znacznie łatwiej do roztworu, niż piasek lub kwarciec sproszkowany.

Własności absorbcyjne ziemi okrzemkowej użytkowuje się do transportu kwasów żrących (siarkowy, azotowy), w razie przeciekania kwas zostaje pochłonięty przez proszek otaczający naczynie. Podobnie transport owoców tropikalnych odbywa się w proszku z ziemi okrzemkowej. W ceramice używany jest do fabrykacji wyrobów porcelanowych, płyt emaljowanych i t. p.

Wiadomości bieżące.

Nouvelles du jour.

Dyskusja o wojnie chemicznej rozwinęła się niedawno w prasie angielskiej fachowej i codziennej z powodu dwu wystąpień publicznych, które wygłosili Dr. Mac Cartney w Szkocji oraz w Londynie Dr. Herbert Levinstein, prezydent Society of Chemical Industry. Oba występowali w obronie wojny chemicznej, jako względnie najbardziej humanitarnej formie wojowania. Ten punkt widzenia nie jest nowy, podnieśli go pierwsi Mayer z Wrocławia, oraz Haber, a także poza Niemcami znalazł on popleczników. Opierają się oni na statystyce śmiertelności i kalectwa dotkniętych bronią palną i chemiczną z ostatnich miesięcy wojny europejskiej. W istocie, statystyka ta przemawia znacznie na korzyść broni chemicznej. Publiczna dyskusja tego problemu wyłoniła nowy punkt widzenia, który stwierdza, że powyższa statystyka jest przypadkowa. W ostatnich bowiem miesiącach wojny walczone chemicznie głównie za pomocą iperytu, którego kwota śmiertelności dotkniętych wynosi 2—3%. Ewolucja jednak wojny chemicznej szła w kierunku zastosowania fosgenu i podobnych gazów; a fosgen ma kwotę śmiertelności 20%. Na przyszłość więc należy się liczyć z zaostrzeniem działania gazów bojowych, trudno bowiem znaleźć gwarancje zabezpieczające zastosowanie właśnie najłagodniejszych jądów bojowych. Tak więc poplecznicy humanitarności wojny gazowej tracą rację płynącą ze statystyki ostatniej wojny. Natomiast rację miał Dr. Lewinstein w tej części swego odczytu, w której wskazywał na to, że dotychczasowe gwarancje przeciw wojnie chemicznej są absolutnie niewystarczające.

Pozwolę sobie tu zauważyć, że statystyka o której mowa, wogóle nie bardzo nadaje się do oceny humanitarności broni chemicznej. Nie uwzględnia ona bowiem stanu rozproszenia środka bojowego. Dotknięci

bronią palną są z pośród ogółu zaatakowanych tą bronią wybrani w sposób inny, aniżeli dotknięci bronią chemiczną z pośród ogółu zaatakowanych. Innymi słowy, kiedy podnosi się mniejszy procent śmiertelności od broni chemicznej czyli fakt, że więcej zaatakowanych a dotkniętych uniknęło śmierci, to zapomina się o tem, że z pośród tych uszłych w razie, gdyby atak był się odbył przy pomocy nie broni chemicznej, lecz palnej znaczna część wogóle nie zaliczałaby się do dotkniętych i pozostałaby nieobjęta statystyką.

Tu leży sedno sprawy. Także i rozwój broni palnej stara się o doprowadzenie do większego rozprzesczenia środka bojowego (granaty, szrapnele, granaty ręczne) z tem bowiem związana jest większa skuteczność doraźna w walce, a zarazem także większa ekonomiczność środka bojowego. Faktu, że jak to już zaraz po wojnie stwierdził głos amerykański, wojna chemiczna jest wielokrotnie tańsza licząc na jednostkę unieszkodliwionego wroga, nie usuną żadno traktaty gwarancyjne.

Mimo to, sprawa ograniczenia wojny gazowej toczy się dalej, a z dyskusji angielskiej wyłoniło się jeszcze jedno ciekawe ujęcie problemu, ujęcie uogólniające: Cechą wojny chemicznej jest 1) różnorodność środków bojowych wobec rozległości wiedzy chemicznej, 2) natychmiastowa gotowość (bez zapasów) w razie wojny. Oba te momenty wprowadzają w grę czynniki, które się nie dadzą przewidzieć i obliczyć u przeciwnika w czasie pokoju i wobec których stosunki sił bojowych są niepewne. I słaby może się okazać bardzo niebezpiecznym. Wojna staje się coraz to większym ryzykiem. Jest charakterystycznym dla psychologii beati possidentos, że opinia angielska domaga się efektywnego ograniczo-

nia broni wszelakiego rodzaju, chemicznej i nie chemicznej, o ile posiada ona te dwie cechy różnorodności i gotowości.

L. Suchowiak.

Chromowanie, które ze względu na potrzeby automobilizmu stosuje się w coraz to wzrastającej mierze, omawiał M. D o b b s, podnosząc znaczenie stosowania roztworów siarczanów do chromowania. Powstają bardziej błyszczące powłoki galwaniczne i anody ołowiane nie niszczą. Używane dotąd chlorowcowe związki nagryzały ołów.

Nowy stop dentystyczny wynalazł R. C. Bromfield z Cooper Union w Nowym Yorku. Ma on być trzykrotnie silniejszy od stali służącej do budowy mostów. Z pośród około sześćdziesięciu stopów o różnej odporności, twardości i podatności, jeden przeznaczony na klamry może utrzymać nacisk 9130 kg na 1 cm³. Barwy zmieniają się zależnie od dodatków do złota. I tak, od 5% Pd stop bieleje, od Cu czerwienieje, od Pt i Ag bieleje

w mniejszym stopniu aniżeli od Pd. Złota było w stopach od 60 do 90%. Profesor Bromfield podnosi, że do zbudowania uzębienia potrzeba takieże znajomości mechaniki, jak do budowy mostu, czego w dotychczasowej praktyce dentystycznej brak. Prace jego mogłyby służyć jako podstawa nauczania, gdyby program szkół dentystycznych odpowiednio zmieniono.

Wydajność otworów wiertniczych naftowych w Stanach Zjednoczonych i w Polsce do roku 1929.

	Stany Zjednoczone	Polska
Ogólna produkcja cystem.	ok 163 337 000	ok 2 900 000
Ogólna ilość otwo- rów wywierco- nych	783 616	5 200
Przeciętna wydaj- ność na 1 otwór wiertniczy w cy- sternach ,	ok 208	ok 5 600

Książki i czasopisma nadesłane do redakcji.

Władysław Vorbrodt profesor Uniwersytetu Jagiellońskiego. *Doświadczenia polowe z fosforytami krajowymi*, sprawozdanie trzecie, za rok 1928/29.: V. Doświadczenia z owsem po życie; VI. Doświadczenia łąkowe; VII. Doświadczenia z żytem po koniczynie; VIII. Doświadczenia z fosforytami niezviskiami. Kraków 1930. str. 74, 8^o oraz jedna wielka tablica. Nakładem Komisji fosforytowej Związku Rolniczych Zakładów doświadczalnych Rzeczypospolitej. Skład główny: Kraków Aleja Mickiewicza 21. Cena 2 zł.

Sprawozdanie (trzecie z rzędu) z akcji poleconej Związkowi przez Ministerjum Rolnictwa wraz z Państwowym Bankiem Rolnym. Doświadczeń dokonano w 48 miejscowościach, z czego 30 udanych, podających ogółem rezultaty z plonów z 1243 poletek; każde więc z udanych 30 doświadczeń oparte jest na średnio 41—42 rezultatach z poletek.

Autor dochodzi w ocenie krajowych fosforytów do następujących wyników ogólnych: „...średnio biorąc, należy spodziewać się takiego samego skutku przy użyciu półtorakrotnej dawki mączki fosforytowej rachowskiej (75 kg P₂O₅ na ha), co przy użyciu pojedynczej dawki tomasówki (50 kg P₂P₃ na ha), czyli, że pojedyncza dawka tomasówki daje efekt półtorakrotny równej dawki mączki fosforowej. Dalej że: mączka fosforytowa działa nie tylko na glebach o odczynio wyraźnie kwaśnym, ale także bardzo słabokwaśnym lub nawet obojętnym. A więc: tam, gdzie gleba reaguje na nawożenie tomasówką, mączka fosforytowa okazuje się nawozem bardzo cennym. Wreszcie że: działanie nawozowo mączki fosforytowej w znacznej mierze zależy od stopnia jej miałości.

Inż. Lucjan Miller. Kapitan Intendent. *Własności i analiza tłuszczów*. Nakładem Drukarni D.O.K. VIII w Toruniu 1929. str. 349 + X, 8^o.

Bardzo ciekawe dziełko, a właściwie wyczerpująca monografia o tłuszczach, olejach i woskach zwierzęcych i roślinnych. Podaje bardzo obszerny materiał liczbowy ujęty dla poszczególnych produktów w sposób przejrzysty i zwięzły. Należy z uznaniem podkreślić opracowanie skorowidza terminologii polskiej z równoległym przytoczeniem terminologii niemieckiej.

Książka składa się z dwóch części. W pierwszej (stałe fizyko-chemiczne) omawia autor skorowidze i skróty, własności tłuszczów, olejów i wosków zwierzęcych i roślinnych, oraz tłuszcz garbarski, degreas. W części drugiej (analitycznej): charakterystyczne reakcje jakościowe tłuszczów, olejów i wosków, ogólną analizę tłuszczów, olejów i wosków (fizyczne, chemiczne i specjalnie chemiczno-analityczne metody badań), schematy analizy tłuszczów, badanie degreasów, badanie wosków (zwierzęcych, roślinnych i mineralnych), wreszcie tablice odczynnikowe i mnożnikowe.

Autor zadał sobie wiele trudu, ażeby zebrać szczegółowy i wyczerpujący materiał analityczny, co mu się w zupełności powiodło. W pracy tej opierał się na doskonałych podręcznikach niemieckich jak: Holde'go „Kohlenwasserstofföle und Fette”, Lewkowitzsch'a „Chemische Technologie und Analyse der Oele, Fette und Wachse” i innych.

Bogaty materiał ilustracyjny podnosi wartość wydawnictwa.

Książka ta jest cennym nabytkiem dla polskiej literatury podręczników naukowych i z pewnością spotka się z pełnym uznaniem w pracowniach analitycznych, towaroznawczych i t. p.

Jedynie pewne zastrzeżenia można poczynić co do stylu, zbyt częstego (i niezawsze potrzebnego) przytaczania niemieckich równoznaczników oraz niezbyt starannej korekty.

J. P.

Inż. Leon Borowski. *Wyniki badań laboratoryjnych materiałów kamiennych używanych do budowy i utrzymania dróg w Polsce.* Resultats des essais de laboratoire des pierres, employées pour les revêtements des routes en Pologne. Warszawa 1929. 40. Nakładem Drogowego Instytutu Badawczego przy Politechnice Warszawskiej, str. 55 oraz „Mapa zaopatrzenia Rzeczypospolitej Polskiej w materiały do budowy i utrzymania dróg” opracowana przez inż. M. Nestorowicza.

W części pierwszej tej pracy podano krótkie zestawienie sposobu brania próbek i metod badań, jakim te próby poddawano.

Samo badanie prób wykonywane było częściowo w pracowni Drogowego Instytutu Badawczego—częściowo zaś w Laboratorjum Wytrzymałości Tworzyw Polit. Warsz. i Laboratorjum Mineralogicznym Polit. Warsz. Badania, którym poddawano konicznie, były następujące: określenie gatunku (petrograficznie) ścieralność w bębnie D e v a l'a, ścieralność na tarczy, wytrzymałość na ścieranie, nasiąkliwość, porowatość, gęstość i ciężar właściwy.

Otrzymane wyniki badań 761 okazów ujęte są w tablicze według miejscowości pochodzenia z oznaczeniem województw i powiatu.

Praca ta wykonana na zlecenie Dep. Drogowego Min. Rob. Publ. przedstawia się bardzo poważnie

i pojawienie się jej w druku w formie książki należy powitać z uznaniem. Dzięki załączonej mapce pozwala ona na zorientowanie się w zaopatrzeniu i możliwościach dla budowy arterii drogowych w Polsce oraz może ułatwić jaknajracjonalniejsze i jaknajekonomiczniejsze wykorzystanie krajowych zasobów w tej dziedzinie.

M.

Inż. Karol Katz. *Analizy solanek z niektórych otworów Schodnicy i Urycza.* Analyses des eaux salées quelques puits de Schodnica et d'Urycz Warszawa — Borysław—Lwów 1930. 16 str. 8°. Nakład: Karpacka Stacja Geologiczna Biul. 20.

Dla jednej solanki uryckiej, oraz 19 schodnickich podany jest skład chemiczny.

K. Tołwiński. *Kopalnie ropy i gazów ziemnych w Polsce.* Zeszyt III. Schodnica, Urycz, Opaka, Orów, Lopianka i Spas, Witwica, Pobuk-Synowódzko Wyżne, Strzelbice z barwną mapą geologiczną. Warszawa-Borysław-Lwów 1929. Nakład: Polski Instytut Geologiczny, Karpacka Stacja Geologiczna. Biul. 18.

Teren Opaki opracował St. Krajewski, teren Stzelbice E. Jabłoński i St. Weigener, resztę terenów opracował sam autor.

Patenty Polskie

z dziedziny technologii chemicznej za rok 1929.

Farby, pokosty, lakiery, klej,	Kl. 22.	
Barwniki kwaśne. Sposób wytwarzania odpor- nych na alkalja — ych rzędu fenonaftosafrani- ny. J. R. Geigy. A. G. 1929 r. P. P. 11118.	c 2	
Barwniki kwaśne. Sposób wytwarzania odpor- nych na alkalja — ych rzędu fenonaftosa- franiny. J. R. Geigy. A. G. 1929 r. P. P. 9881.	c 2	
Barwniki kwaśne. Sposób wytwarzania odpor- nych na alkalja — ych rzędu fenonaftosa- franiny. J. G. Geigy. A. G. 1929 r. P. P. 9882.	c 2	
Barwniki kwaśne. Sposób wytwarzania odpor- nych na alkalja — ych rzędu fenonafto- safraniny. J. G. Geigy. A. G. 1929 r. P. P. 10385.	c 2	
Barwniki siarkowe. Sposób otrzymywania — ych. I. G. Farbenindustrie A. G. 1929 r. P. P. 11194.	d 5	
Barwniki siarkowe. Sposób sporządzania — ych i ich materiałów wyjściowych. R. Vidal. 1929 r. P. P. 9905.	d 1	
Barwniki siarkowe. Sposób wytwarzania — ych. I. G. Farbenindustrie A. G. 1929 r. P. P. 10726.	d 5	
Barwniki kadziowe. Sposób otrzymywania żół- to - pomarańczowych — ych. L. Cassella i Co G. m. b. H. 1929 r. P. P. 10899.	b 3	
Barwniki czarne. Sposób sporządzania — ych. R. Vidal. 1929 r. P. P. 9904.	d 2	
Barwnik czarny. Sposób wyrobu — ego orga- nicznego. Państwowy Urząd Handlu Impor- towo-Eksportowego „Gostorg”. 1929 r. P. P. 10101.	e 6	
Barwniki szeregu antrachinonowego. Sposób otrzymywania. — I. G. Farbenindustrie A. G. 1929 r. P. P. 10204.	b 3	
Barwniki organiczne. Sposób otrzymywania za- wierających grupy kwasowe — ych, nieroz- puszczalnych w wodzie, a rozpuszczalnych w organicznych rozpuszczalnikach. I. G. Far- benindustrie A. G. 1929 r. P. P. 11314.	f 12	
Farby olejne. Metoda przeróbki produktów po- średnich i odpadkowych produkcji barwni- ków na —, emaljowe i pokostowe. H. Rein- hard. 1929 r. P. P. 10935.	g 2	
Klej. Sposób i urządzenie do wyrobu — u względnie żelatyny w kształcie krolek lub soczewicy. C. Groiner. 1929 r. P. P. 10713.	i 8	
Kleivo. A. Lopaeki. 1929 r. P. P. 10072.	i 2	