

# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROCZNIK XV

5 i 20 GRUDZIEŃ 1931

ZESZYT 23 i 24

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

## Ś. p. Jan Zagleniczny

Urodzony w latach, kiedy walka o dobrobyt ekonomiczny wydawała się być najsilniejszą bronią w rękach ujarzmionego narodu ś. p. Jan Zagleniczny po ukończeniu szkół średnich oraz studjów fachowych rzucił się w wir pracy przemysłowej, a kiedy w kraju czysto rolniczym rozwój przemysłu cukrowniczego rokuje widoki dużej pracy, w tej właśnie dziedzinie rozpoczyna działalność swą, aby poświęcić jej całe swe pracowite życie.

W młodych latach pracuje w cukrowniach kresowych gdzie nabiera tego dużego doświadczenia, które z czasem wysunie Go na czoło cukrownictwa polskiego. Jest z kolei rzeczą dyrektorem cukrowni w Modelu a następnie w Brześciu Kujawskim poczem zostaje administratorem cukrowni Ostrowite oraz wchodzi do Zarządu Związku Zawodowego Cukrowni b. Król. Polskiego, a w roku 1922 zostaje prezesem tegoż Zarządu.

Ś. p. Jan Zagleniczny już w zaraniu swej młodości rozumie dobrze współpracę przemysłu z nauką — sam przez szereg lat pracuje

naukowo i ogłasza drukiem 52 prace jużto charakteru technologicznego jużto poświęcone omawianiu zagadnień ekonomicznych czy społecznych, jest jednym z inicjatorów oraz

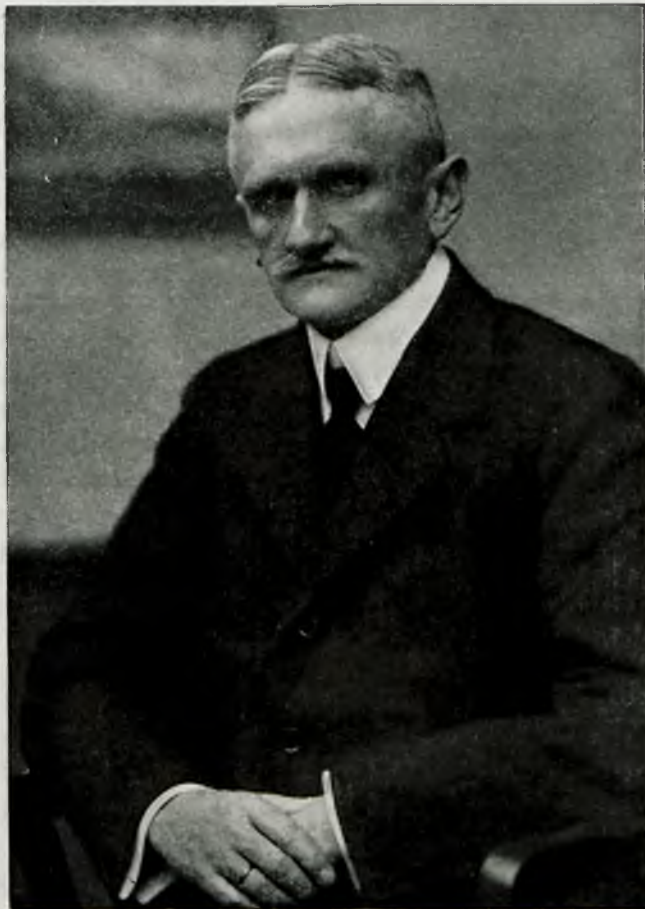
Kuratorów Centralnego Laboratorium Cukrowniczego przekształconego na Instytut Przemysłu Cukrowniczego, żywo interesuje się Gazetą Cukrowniczą a kiedy powstaje idea wybudowania Gmachów Chemicznego Instytutu Badawczego staje na czele Komitetu Budowy a po wykończeniu budowy gmachów pozostaje członkiem a następnie prezesem Kuratorium Instytutu.

Trudno jest na łamach krótkiego artykułu pomieścić ogrom pracy ś. p. Jana Zaglenicznego.

Zastanawiając się jużto nad ilością prac drukiem ogłoszonych jużto nad różnorodnością zajmowanych sta-

nowisk i godności zdumienie ogarnąć musi nad pracowitością — szerokością umysłu i wiedzy ś. p. Jana Zaglenicznego.

Nispożyta energja okazuje ś. p. Zmarły po powstaniu Rzeczypospolitej. Jest z kolei Ministrem Przemysłu i Handlu, Senatorem,



Prezesem Kuratorjum Chemicznego Instytutu Badawczego, Prezesem Rady Naczelnej Polskiego Przemysłu Cukrowniczego, Prezesem Zarządów licznych cukrowni, banków oraz organizacji zawodowych.

W uznaniu pracy ś. p. Jana Zaglenicznego nadaje Mu Rząd Rzeczypospolitej Polskiej Komandorję orderu Polonia Restituta z gwiazdą

a Politechnika Lwowska zalicza Go w poczet swych Doktorów honoris causa.

W ś. p. Janie Zaglenicznym traci Chemiczny Instytut Badawczy swego wielkiego przyjaciela, doradcę i opiekuna, traci człowieka, który wysoko ceniąc pracę twórczą zawsze starał się o to, aby stworzyć dla instytutu warunki, któreby pozwoliły mu na intensywną a spokojną naukową pracę.

## Z badań fizyko-chemicznych nad różnymi typami węgla koksujących

Etudes physico-chimiques de différents types de charbons cokéfiantes

Błażej ROGA

Z działu Węglowego Chemicznego Instytutu Badawczego

Komunikat 42. (Dokończenie).

Następna grupa węgla gazowych — spiekających (28 — 38% lotnych części) posiada wysoką zdolność spiekania, jednak z powodu dużej zawartości lotnych części oraz z powodu braku prężności wydymania, stosuje się te węgle raczej w gazownictwie, a tylko w wyjątkowych warunkach, jak nasze, do fabrykacji koksu metalurgicznego. Wyłącznie w gazownictwie można stosować węgle gazowopłomienne — spiekające. W grupie węgla gazowopłomienych oraz węgla gazowych, od jakichś 32% lotnych części wzwyż, widzimy prócz węgla spiekających również węgle mało lub wcale niespiekające. Można spotkać węgle o jednakowej ilości lotnych części np. = 36%, przyczem węgle te mogą mieć liczby spiekania leżące między 0 a 50.

Zatem im węgiel młodszy pod względem geologicznym, tem jego zdolność spiekania jest mniejsza, przyczem zaznaczyć trzeba, że u tych młodych węgli, a mianowicie częściowo u węgli gazowych i z reguły u węgli gazowopłomienych niema żadnego związku między zdolnością spiekania a ilością lotnych części. Związek ten wzrasta z wiekiem geologicznym.

Z badań nad odmianami petrograficznymi. Już w połowie 19-go wieku rozróżniano pewne składniki petrograficzne, a nawet poznano z praktyki niektóre ich własności (twardość, polysk, strukturę). Odmianom tym nadano nazwę: węgiel błyszczący („Glanzkohle”), węgiel matowy („Mattkohle”) i węgiel włóknisty („Faser-

kohle”). Dzięki badaniom mikroskopowym oraz badaniom szlifów węgla z pomiędzy czterech stwierdzono w ostatnich czasach bezsporne istnienie tylko 3-ech odmian, odpowiadających tym starym pojęciom, a noszących dzisiaj nazwę: wityryt, duryt i fuzyt.

W ostatnich latach wzięto się usilnie do badań nad chemją tych odmian petrograficznych. Zaczęto też badać ich zachowanie podczas suchej dystalacji, analizować otrzymane produkty: stałe, ciekłe i gazowe, oraz badać znaczenie odmian petrograficznych w procesie koksowania. Jeden z autorów w zagłębiu Ruhr określił własną metodą zdolność spiekania poszczególnych odmian, przyczem wyraził je liczbowo w następujący sposób:

Odmiana	Lotne części	Liczba spiekania według petrograficzna.	K a t t w i n k l a
wityryt	23,76		439
klaryt	23,68		138
duryt	31,42		8
fuzyt	11,48		0

Wyniki te zostały nawet wciągnięte do podręczników<sup>1)</sup>: odnosi się z tego wrażenie, że wityryt, duryt czy fuzyt, są pewnymi minerałami o stałym składzie i niezmiennych własnościach, występującymi w różnych ilościach

<sup>1)</sup> H. Koppers. Handbuch der Brennstofftechnik. Essen. 1929.

T A B L I C A 10.  
C H A R A K T E R Y S T Y K A W I T R Y T Ó W.

Witryt Nr.	Nazwa kopalni	Nazwa zagłębia węglowego	Typ węgla	Analiza bezpośrednia				Liczba spiekania
				Wilgoć	Popiół	Próba koksovania		
						Koks <sup>1)</sup>	Lotne <sup>1)</sup> części	
I	New Gross Hands Colliery	Południowa Walja	Antracyt	0,78	1,66	94,73	5,27	0,0
II	Zeche Langenbrahm	Ruhr	Węgiel antracytowy	0,83	1,14	90,14	9,86	0,0
III	Charbonnage du Nord de Gilly	Charleroi	„ „	1,07	1,70	88,51	11,49	0,1
IV	Mines de Noeux	Pas de Calais	Węgiel chudy	0,73	3,68	86,57	13,43	3,5
V	„ „	„ „	„ „	0,76	1,26	85,75	14,25	11,8
VI	„ „	„ „	Węgiel koksowniczy	0,65	4,01	80,78	19,22	60,0
VII	—	Ruhr	„ „	0,36	1,14	77,03	22,97	48,2
VIII	Zeche Lothringen	„ „	„ „	0,88	1,81	74,31	25,69	63,8
IX	Mines de Noeux	Pas de Calais	„ „	0,79	2,18	74,09	25,91	66,5
X	Zeche Consolidation	Ruhr	„ „	0,51	1,68	73,03	26,97	70,3
XI	—	Durham	„ „	0,84	1,21	73,03	26,97	70,1
XII	Mines de Noeux	Pas de Calais	Węgiel gazowy	1,83	1,73	67,39	32,61	65,1
XIII	Kopalnia Wolfgang	Górny Śląsk	„ „	1,03	1,23	64,52	35,48	62,4
XIV	Kopalnia Hoym	„ „	„ „	3,97	1,31	63,83	36,17	16,2
XV	Kopalnia Dębieńsko	„ „	„ „	2,13	1,45	62,92	37,08	59,4
XVI	Kopalnia Zbyszek	Zagłębie Krakowskie	Węgiel gazowo-płomienny	17,71	3,41	46,98	53,02	0,1

<sup>1)</sup> Liczone na substancję bezwodną i bezpopiołową.

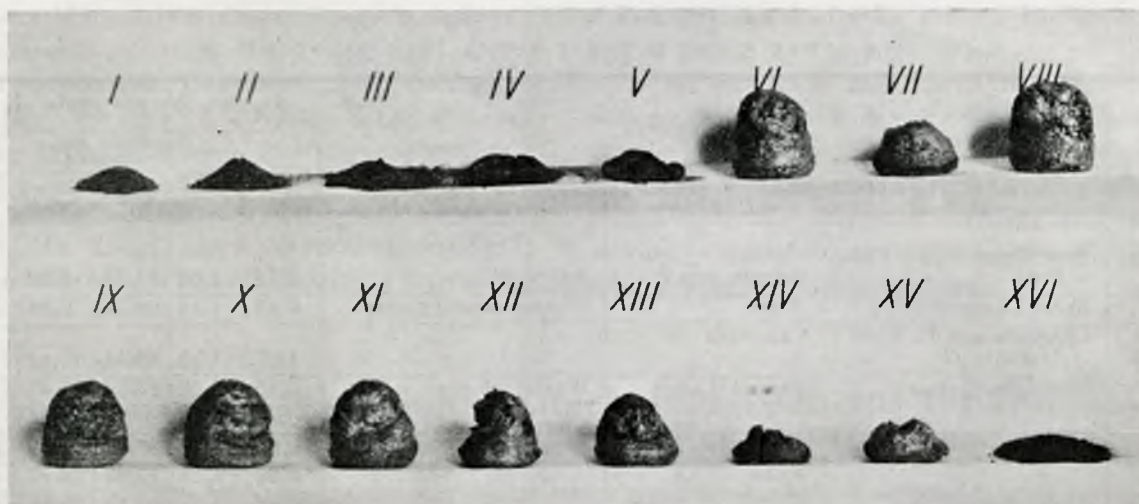
w poszczególnych gatunkach węgla kamiennych. Pogląd taki jest zupełnie mylny. Nie ulega wątpliwości, że podane przez K a t t w i n k l a liczby lotnych części są prawdziwe dla zbadanych przez niego substancyj, oraz że w zbadanym przez niego witrycie, durycie i fuzycie zdolność spiekania malała w podanym przezeń porządku. Ale z badań późniejszych R i t t m e i s t e r' a, W i n t e r a, S e y l e r a, W h e e l e r a i innych, szczególnie jednak z systematycznych badań, prowadzonych w Chem. Instytucie Badawczym wynika, że mamy całą skalę witrytów, durytów i fuzytów. Możemy wprost powiedzieć, że jest tyle witrytów, czy durytów, ile jest typów i gatunków węgla. Że tak się rzecz ma, dowodem podane niżej wyniki badań nad odmianami petrograficznymi węgla. Do badań naszych używaliśmy witrytów, pochodzących z różnych zagłębi i różnych kopalń, a należących do wszystkich typów węgla od antracytowych do gazowopłomiennych. Poniżej podajemy fotografie koksów tygielkowych, otrzymanych z tych witrytów, oraz tablicę, w której umieszczono witryty według wzrastającej liczby lotnych części. Równocześnie w tablicy 10 podano liczby

spiekania witrytów. Kiedy się zatem mówi witryt, to trzeba dodać z jakiego węgla.

Badanie witrytu ma specjalnie duże znaczenie, bo ta odmiana petrograficzna odgrywa najważniejszą rolę w procesie koksovania. Oczywiście mamy na myśli witryty należące do grupy węgla koksujących i gazowych spiekających (od 18 do 36% lotnych części).

Fuzyt jest to odmiana petrograficzna, która nie posiada żadnej zdolności spiekania i z punktu widzenia koksownictwa słusznie uchodzi za domieszkę szkodliwą.

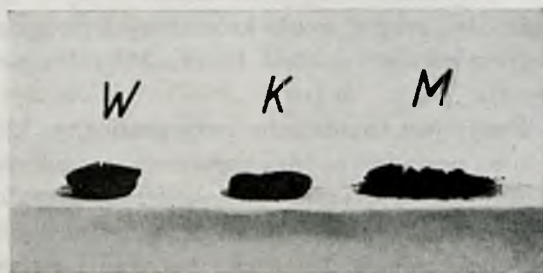
Co się tyczy durytów, to zdania są podzielone, jedni uważają duryt za odmianę petrograficzną, której spiekanie jest bardzo małe i dlatego sądzą, że jest to składnik szkodliwy w procesie fabrykacji koksometalurgicznego. Inni badacze uważają, że duryt spieka dobrze, i jakkolwiek nie posiada zdolności wydymania, to jednak jest pożądany jako część składowa mieszanin koksoowniczych. Otóż tu ma się rzecz analogicznie, jak u witrytów. W zależności od pokładu, mamy duryty o różnych własnościach fizyko-chemicznych. Jedne spiekają nieźle, otrzymany koks jest wprawdzie mało wydęty, ale zato mocny,



Rysunek 14. Fotografje koksów tygielkowych wityrtów.

zbity; u innych znowu zdolność spiekania jest bardzo mała. Toteż wpływ durytu może być bardzo różnorodny na proces tworzenia się koks, w zależności od tego, jakie są jego własności, oraz w jakiej znajduje się ilości w danej mieszaninie.

Dla przykładu podajemy liczby spiekania trzech durytów z zagłębia górnośląskiego. Duryty te pobrano z pokładów Reden w profilu zachód-wschód. Równocześnie podajemy fotografię koksów tygielkowych, otrzymanych z durytów.



Rysunek 15.

Fotografja koksów tygielkowych durytów.

W miarę posuwania się na wschód mamy do czynienia z węglem, pod względem geologicznym, coraz młodszym. Widzimy tu również zmianę własności fizyko-chemicznych. Im węgiel młodsz, tem zawartość *C* coraz mniejsza, również coraz mniejsza jest liczba spiekania  $W = 22$ ,  $K = 17$ ,  $M = 7$ .

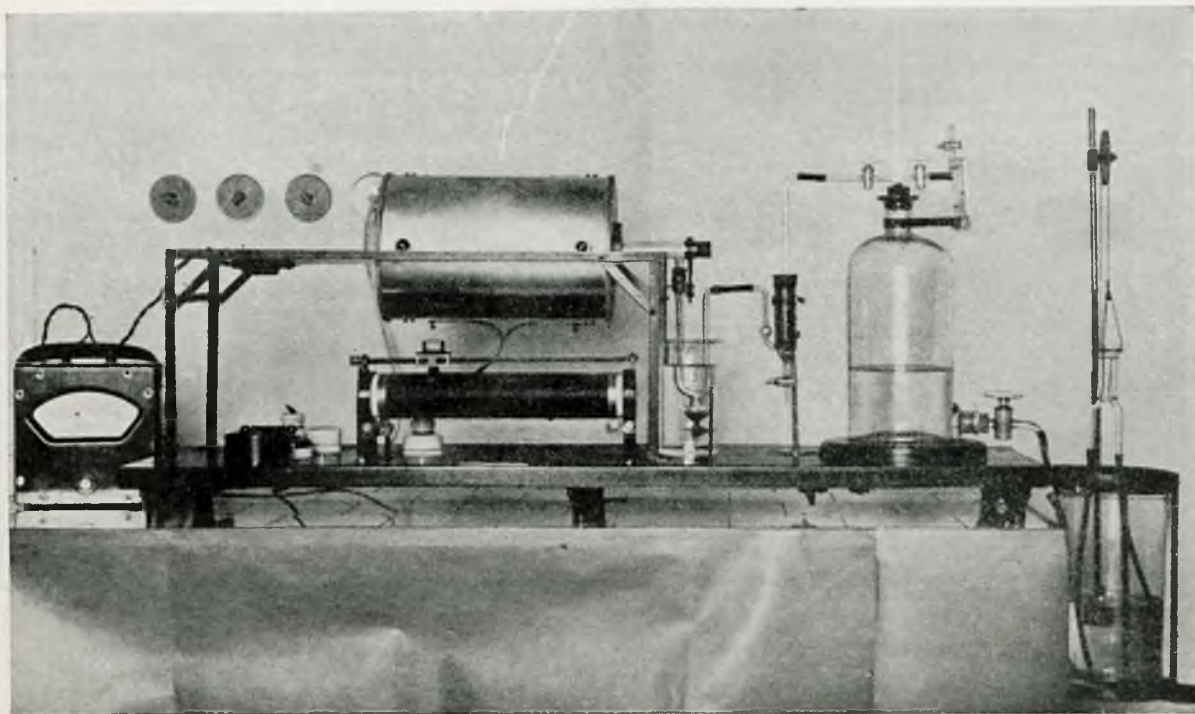
Duryt pierwszy „W” jest wzięty z pokładu węgla gazowego koksującego, toteż on sam

posiada stosunkowo niezłą zdolność spiekania i sądzimy, że pewna jego ilość w mieszaninie koksowniczej nie tylko nie jest szkodliwą, aje nawet pożądaną. Dwa inne duryty pochodzą z pokładów węgla słabo spiekającego, to też z punktu widzenia fabrykacji koks ich obecność w mieszaninie koksowniczej byłaby raczej niepożądana.

Badania nad rozkładem termicznym substancyj, powodujących spiekanie. Metoda oznaczania zdolności spiekania może nam także oddać duże usługi w poznaniu samego procesu koksowania. Sądzimy, że do wyjaśnienia przebiegu tego procesu najwięcej przyczynić się mogą badania fizyko-chemiczne węgla jako takiego. Celem naszym było zbadanie, w jakiej temperaturze ulegają zupełnemu rozkładowi termicznemu substancje, które powodują spiekanie. Oczywiście w tych zjawiskach oprócz temperatury, ogromną rolę odgrywa szybkość i czas ogrzewania.

W doświadczeniach naszych do ogrzewania węgla w ściśle określony sposób, używaliśmy pieca elektrycznego Gray-Kinga<sup>1)</sup>, skonstruowanego w Fuel Research Station (Greenwich). Piec Gray-Kinga wyobrażony jest na rys. 16; składa się on z pieca właściwego wraz z grzejnikiem elektrycznym, z retorty kwarcowej, dalej rurki do łapania smoły, rurki z perelkami zwilżonemi  $H_2SO_4$  do łapania  $NH_3$  i zbiornika na gaz.

<sup>1)</sup> Th. Gray and J. G. King. Fuel Research Board. Techn. Paper. Nr. 1. (1921).



Rysunek 16. Piec Gray-Kinga.

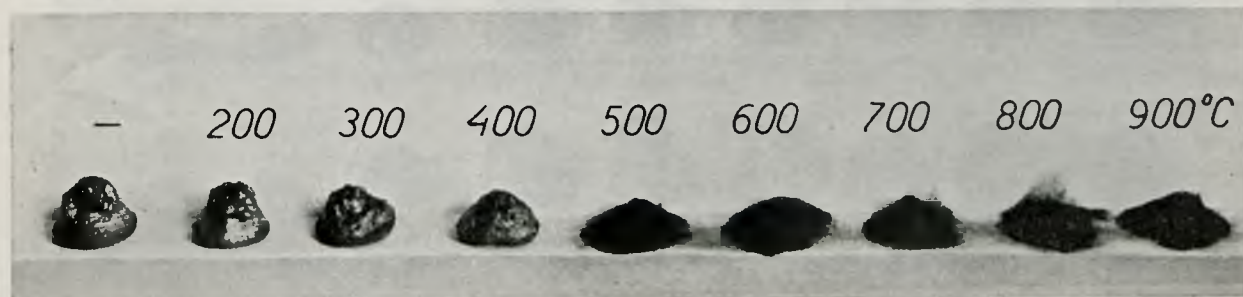
U dołu na desce znajduje się amperomierz, opornica i wyłącznik. Temperaturę mierzy się przy pomocy termopary, której koniec umieszczony w środku pieca, a która przytyka do retorty z węglem.

Po przygotowaniu średniej próbki danego węgla (rozdrobienie 0 — 1 mm) odważaliśmy każdorazowo 20 g węgla, który umieszczaliśmy w retorcie, poczem węgiel ten ogrzewaliśmy z szybkością 20°/min. Przerywaliśmy ogrzewanie różnych końcowych temperaturach np. w 300, 400, 500, 600, 700, 800° i t. d. co 100°, zaś w interwale plastyczności węgla nawet co 20°. Po ostygnięciu pieca wyjmowaliśmy z retorty ładunek węgla (względnie półkoks lub koks), poczem, odrzuciwszy przednią część ze względu na to, że mogła ona mieć nieco niż-

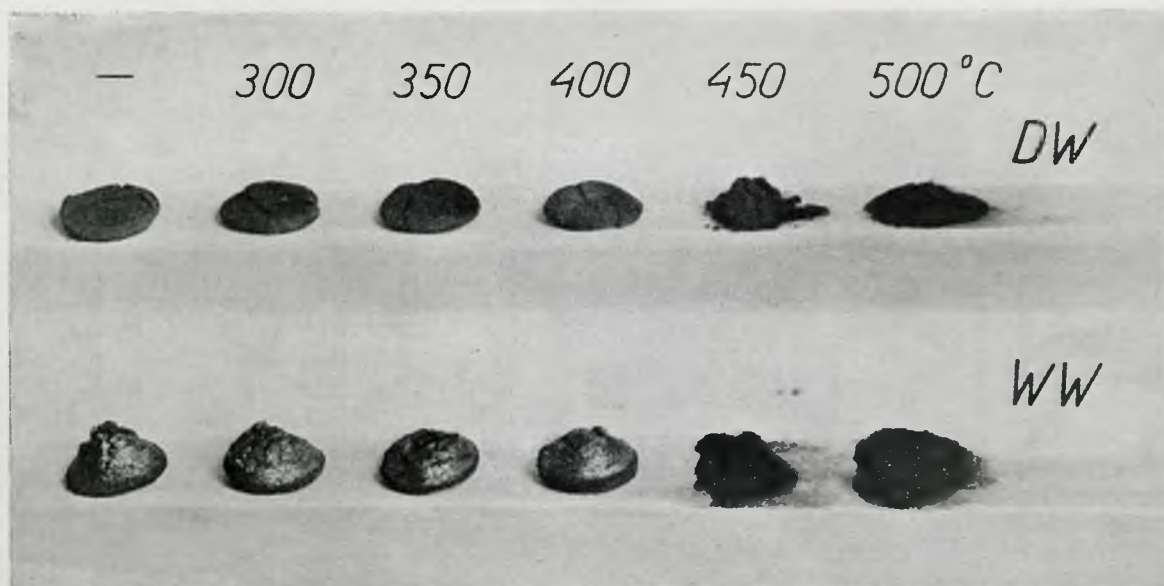
szą temperaturę, braliśmy do badań tą część węgla względnie koksu (długości około 8 cm), która znajdowała się w samym środku pieca, gdzie temperatura jest zupełnie jednostajna. Tak przygotowany węgiel (względnie, o ile chodzi o wyższe temperatury, to półkoks, a nawet koks) rozdrabnialiśmy na ziarno poniżej 860 oczek/cm<sup>2</sup>, poczem oznaczaliśmy w tej substancji wilgoć, lotne części, ciężar właściwy rzeczywisty i liczbę spiekania.

Przy oznaczaniu lotnych części otrzymaliśmy koksy tygielkowe, których fotografie podajemy poniżej (rys. 17. 18, 19).

Z fotografii widzimy, że w temperaturze około 480° substancje, powodujące spiekanie węgla, są już prawie zupełnie rozłożone, to też węgiel ogrzany uprzednio do tej tempe-



Rysunek 17. Fotografie kokсів tygielkowych, otrzymanych z witytu kopalni „Anna”.



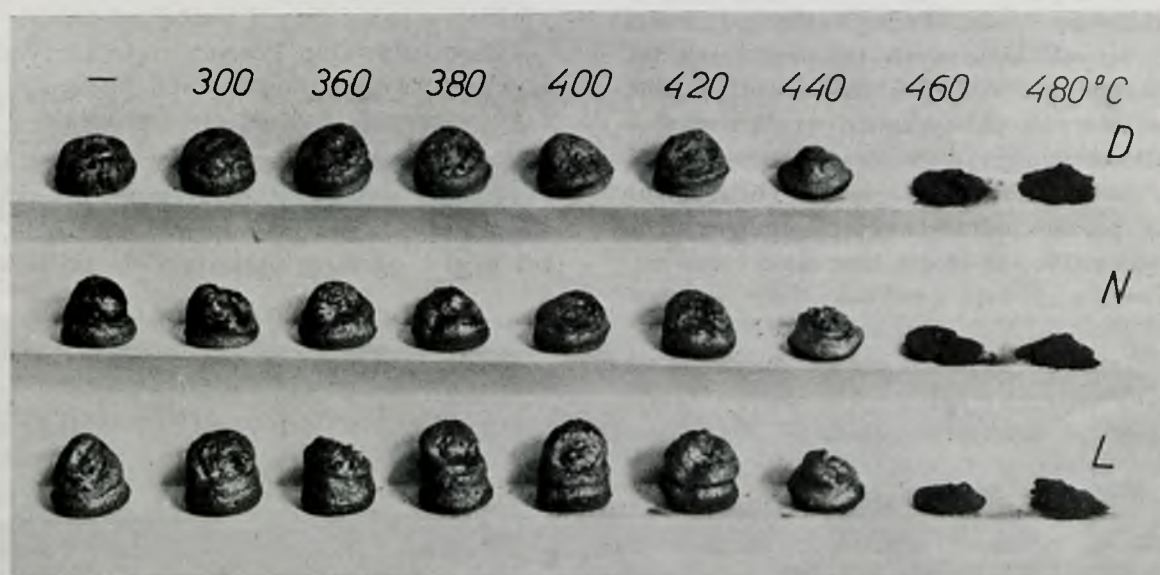
Rysunek 18. Fotografje koków tygielkowych, otrzymanych z wityrtu (WW) i durytu (DW) kopalni Wolfgang.

ratury, a następnie zmielony poddany ponownemu kokowaniu, nie jest w stanie zlepicić pojedynczych cząsteczek węgla na jednolity kawałek koksu. W tej temperaturze ulegają zatem rozkładowi substancje węgla zdolne do topnienia a będące właśnie przyczyną spiekania. Jak się ta sprawa przedstawia, liczbowo, podaje tablica 11 i następnie wykres (rys. 20).

Tablica 11 i rys. 20 dają możliwość stwierdzenia, w jakich temperaturach następuje

termiczny rozkład substancyj t. zw. bitumicznych, które powodują spiekanie węgla. Równocześnie mamy możliwość stwierdzić, jaka jest końcowa temperatura okresu plastyczności. Jest to fakt ogromnego znaczenia. Jak wiadomo z badań D a m m a<sup>1)</sup>, prócz innych czynników duży wpływ na jakość koksu posiada sposób odgazowania.

<sup>1)</sup> P. D a m m. Glückauf. 64. 1073 (1928).



Rysunek 19. Fotografje koków tygielkowych z węgla zagranicznych: D(Durham), N (Pas de Calais) i L (Ruhr).

T A B L I C A 11.  
Odporność termiczna substancyj, powodujących spiekanie.

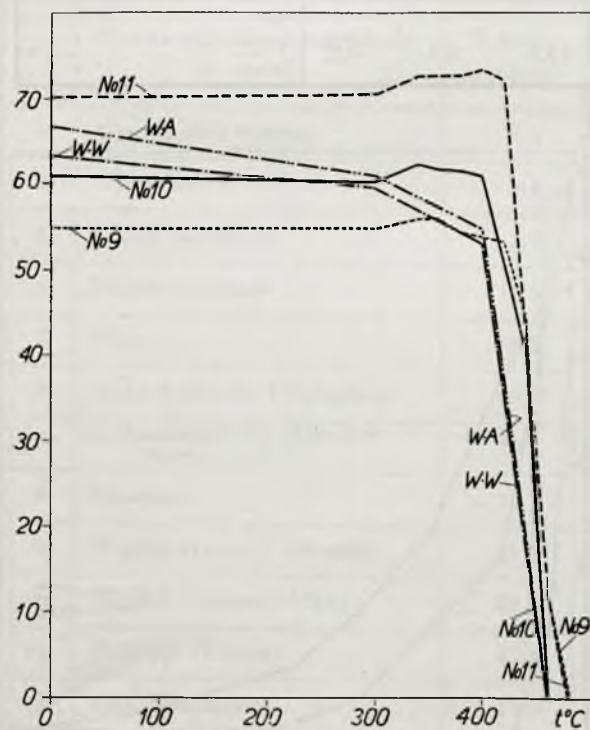
L. p.	Oznaczenie węgla	Pochodzenie	Liczba spiekania węgla surowego	Liczba spiekania węgla odgazowanego <sup>1)</sup>								
				Temperatura odgazowania w °C								
				300	340	360	380	400	420	440	460	480
1	Nr. 9	Ruhr	54,9	54,4	55,7	55,7	54,2	53,7	53,1	44,0	12,3	0,4
2	Nr. 10	Pas de Calais	60,9	60,2	62,3	61,6	61,5	60,8	—	40,2	0,5	—
3	Nr. 11	Durham	70,1	70,6	72,7	—	72,8	73,5	72,2	42,5	12,5	0,1
4	W. W.	Górny Śląsk	63,4	59,5	—	—	—	53,1	—	—	0,0	—
5	W. A.	„ „	66,7	60,8	—	—	—	54,7	—	—	0,0	—

<sup>1)</sup> Szybkość ogrzewania węgla 2°/min.

D a m m rozróżnia: 1) „Vorentgasung”, odgazowanie węgla do temperatur początku plastyczności, 2) odgazowanie, zachodzące

Przy pomocy metody Foxwella<sup>1)</sup>, najlepszej ze znanych dotychczas metod oznaczania plastyczności węgla, można oznaczyć temperaturę początku i maksimum plastyczności, natomiast koniec okresu plastyczności stwierdzić trudno. Po przejściu bowiem krzywej przez maksimum, węgiel zaczyna przechodzić częściowo w półkoks, tworzą się pory, gaz przepływający napotyka na coraz mniejszy opór, wówczas ta część zjawiska plastyczności przebiega bardzo niewyraźnie. A tu przy pomocy liczby spiekania możemy łatwo znaleźć końcowy punkt plastyczności, a tem samym znaleźć granice trzech okresów odgazowania.

Wytrzymałość termiczna substancyj spiekających. Nakoniec postawiliśmy sobie za zadanie stwierdzenie, czy w różnych węglach koksujących w jednej i tej samej temperaturze substancje rozkładają się z jednakową szybkością. Do tych doświadczeń użyliśmy również pieca Gray-Kinga. Węgłe badane ogrzewaliśmy z jednolitą szybkością 5°/min. aż do temperatury, leżącej już w okresie plastyczności węgla, poczem w danej temperaturze 410° lub 430° trzymaliśmy węgiel przez czas zmienney (0', 20', 40', 1h, 2h i t. d.). Tak ogrzany węgiel po zmieleniu analizowaliśmy, przyczem oznaczaliśmy wilgoć, ilość koksu i lotnych części, oraz liczbę spiekania.



Rysunek 20.

Odporność termiczna substancyj, powodujących spiekanie.

w okresie plastyczności, i 3) „Nachentgasung”, t.j. odgazowanie w okresie, począwszy od końca okresu plastyczności do najwyższej temperatury koksowania.

<sup>1)</sup> G. E. Foxwell. Fuel. 3. 122 (1924).

T A B L I C A 12.

Zdolność spiekania węgla częściowo odgazowanych.

I.

(Temperatura 410°; zmienny czas ogrzewania).

L. p.	Węgiel koksujący	Pochodzenie	Liczba spiekania węgla nieogrzanego	Liczba spiekania węgla, ogrzewanego w temper. 410°								
				Czas ogrzewania								
				0'	20'	40'	1h	2h	3h	4h	6h	8h
1	Nr. 10	Pas de Calais	66,3	66,9	—	—	30,3	—	17,8	15,1	13,2	9,9
2	Nr. XIII	Górny Śląsk	59,5	52,3	23,8	17,3	11,4	9,9	0,6	0,1	—	—
3	„S”	Ruhr	59,0	56,8	56,3	51,9	48,2	33,8	25,9	20,4	16,4	14,7

II.

(Temperatura 430° C; zmienny czas ogrzewania)

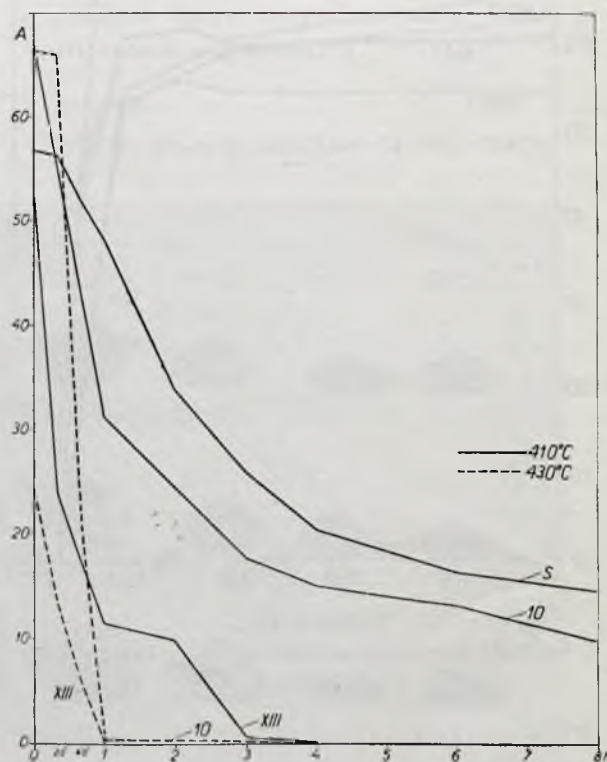
L. p.	Węgiel koksujący	Pochodzenie	Liczba spiekania węgla nieogrzanego	Liczba spiekania węgla ogrzewanego w temperatur. 430°						
				Czas ogrzewania						
				0'	20'	40'	1h	2h	3h	4h
1	Nr. 10	Pas de Calais	66,3	66,4	66,0	21,0	0,4	0,4	0,2	0,1
2	Nr. XIII	Górny Śląsk	59,5	24,3	13,4	6,0	0,2	—	—	—

Okazało się, że poszczególne węgle pod tym względem zachowują się rozmaicie. U jednych substancje spiekające rozkładają się bardzo szybko, u innych bardzo wolno. Wyniki są przedstawione w tabelicy 12, oraz na rysunku 21.

U węgla gazowego spiekającego rozkład zachodzi stosunkowo szybko. Natomiast u węgla typowo koksujących substancje spiekające rozkładają się bardzo powoli i dopiero w temperaturach wyższych rozkład ten zachodzi szybciej. Ilustrują to krzywe, przedstawiające liczby spiekania tego samego węgla, ogrzanego w temperaturze 430° przez czas różny.

Na podstawie otrzymanych wyników dochodzimy do wniosku, że węgle gazowe — spiekające (geologicznie młodsze) zawierają substancje spiekające, które rozkładają się szybciej i w temperaturach stosunkowo niższych, aniżeli u węgla typowych koksowniczych. Jest to nowa ważna charakterystyka węgla koksujących, dająca możliwość głębszego wniknięcia w przebieg procesu koksowania.

Spiekanie przy użyciu różnych substancyj rozcieńczają-



Rysunek 21.

Wytrzymałość termiczna substancyj spiekających.



c y c h. Na zakończenie rozdziału o spiekaniu chcielibyśmy omówić zachowanie się różnych substancyj rozcieńczających w procesie spiekania. W doświadczeniach tych mieszałyśmy zawsze 1 g wityrtu „K”, dobrze zmielonego (860 oczek/cm<sup>2</sup>), z 5 g jakiejś substancji obojętnej, o jednakowej wielkości ziarna (225—335 oczek/cm<sup>2</sup>). Mieszaninę koksowano w sposób opisany poprzednio, poczem koks poddawano próbie bębnowej. Z otrzymanych wyników obliczano liczbę spiekania. Okazało się, że 1 g wityrtu nie jest w stanie zlepzić 5 g takich substancyj, jak silica-gel względnie węgiel aktywowany. Materiały te posiadają zbyt rozwiniętą powierzchnię tak, że substancyj bitumicznych nie wystarcza, ażeby zwilżyć całą powierzchnię węgla aktywowanego czy silica-gelu.

Potem następuje piasek, który ma powierzchnię małą, ale widocznie trudno zwilżającą się, jest to substancja obca. Antracyt ma

powierzchnię małą, przytem łatwo widocznie zwilżającą się, bo przy użyciu go otrzymujemy dość wysoką liczbę spiekania. Najwyższą liczbę spiekania otrzymaliśmy w tej serji doświadczeń dla durytu gazowego węgla górnośląskiego. Duryt ten zawiera hardzowiele lotnych części, a oprócz tego sam posiada pewną zdolność spiekania, zatem w żadnej mierze nie może być uważany za substancję obojętną. Liczby spiekania, otrzymane przy użyciu różnych substancyj rozcieńczających podaje tablica 14. Otrzymane przez nas wyniki potwierdzają słusność teorii procesu koksowania W. Świątosiławskiego<sup>1)</sup>, który w referacie, wygłoszonym na II-gim Światowym Kongresie Energetycznym, wykazał, że w procesie koksowania spiekanie i aktywacja powierzchni są dwoma procesami sobie przeciwstawnymi.

T A B L I C A 13.

L. p.	Nazwa substancji rozcieńczającej	Liczba spiekania
1	Węgiel aktywowany	1,3
2	Silica-Gel	1,4
3	Grafit naturalny	1,7
4	Fuzyt (Siersza)	16,8
5	Piasek	18,2
6	Koks hutniczy (Wolfgang)	25,3
7	Koks odlewniczy (Mines de Noeux)	26,5
8	Szamota	27,1
9	Węgiel drzewny (brzoza)	27,4
10	Węgiel drzewny (dąb)	29,2
11	Półkoks (Emma)	43,5
12	Grafit Achesona	47,0
13	Półkoks (Heinitz)	48,4
14	Koks naftowy	55,0
15	Antracyt angielski	60,2
16	Węgiel antracytowy (Langenbrahm)	62,4
17	Duryt (Król)	82,1

## VI. Odgazowanie węgla.

Przebieg odgazowania węgla odgrywa również dużą rolę w procesie tworzenia się koksu. Używamy tu terminu „odgazowanie” w najobszerniejszym tego słowa znaczeniu, mamy bowiem na myśli wszelkie pary i gazy, wywiązujące się wskutek rozkładu termicznego węgla. Zaznaczyć należy, że „odgazowanie” węgla w różnych stadjach procesu tworzenia się koksu odgrywa inną rolę: w temperaturach niższych, leżących poniżej okresu plastyczności węgla, odgazowanie nie posiada większego znaczenia, jakkolwiek pozostaje w pewnym związku z rozkładem substancyj, powodujących spiekanie; w samym okresie plastyczności odgazowanie wywiera ogromny wpływ na proces tworzenia koksu, od niego bowiem zależy przebieg zjawiska wydymania węgla; wreszcie w temperaturach 500—1000<sup>o</sup> przebieg odgazowania wpływa na strukturę koksu, jego gęstość i wytrzymałość mechaniczną. Silne odgazowanie w tym okresie powoduje tworzenie się rys i pęknięć w koksie. Głównymi czynnikami w procesie odgazowania są: *temperatura, szybkość i czas trwania ogrzewania*. Jeśli chodzi o przebieg procesu ogrzewania, wylania się odrazu pytanie, w jakich

1) W. Świątosiławski. L'agglutination de la houille et l'activation de sa surface pendant le procès de la formation du coke, considérés comme deux phenomènes inverses. Zweite Weltkraftkonferenz (1930).

ilościach i jakie produkty uboczne otrzymuje się podczas suchej dystylacji węgla w danych warunkach dystylacji. W tym przypadku należy prowadzić ogrzewania węgla tak, aby zbierać produkty uboczne, a po skończonym doświadczeniu należy określić ilość koksu, gazu, smoły wraz z wodą, względnie nawet poszczególnych składników smoły.

Zaproponowano tu szereg metod. Do bardziej znanych należą metody: Bauera<sup>1)</sup>, Strache'go<sup>2)</sup>, Lessinga<sup>3)</sup>, Fischera i Schradera<sup>4)</sup>, Gray'a i Kinga<sup>5)</sup>, Bähra<sup>6)</sup>, Geiperta<sup>7)</sup> oraz Agde'go i Lynckera<sup>8)</sup>.

Z badań nad procesem odgazowania do najcenniejszych należą prace Lebeau'a<sup>9)</sup>, następnie prace Wheeler'a<sup>10)</sup> i jego współpracowników: Burgess'a, Jones'a, Tideswella i Holroyda<sup>11)</sup>, oraz prace Uchida<sup>12)</sup>, wreszcie bardzo ciekawe badania w tej dziedzinie opublikował niedawno P. Schläpfer i H. Ruf<sup>13)</sup>.

W danym przypadku interesuje nas przebieg odgazowania głównie z punktu widzenia

procesu tworzenia się koksu. Doświadczenia wykonaliśmy łącznie z badaniem nad przebiegiem rozkładu substancyj, powodujących spiekanie. Doświadczenia te wykonaliśmy w ten sposób: węgiel badany, rozdrobniony na ziarno 0—1 mm, ogrzewaliśmy w piecu Gray-Kinga z szybkością 2<sup>0</sup>/min. Do każdego doświadczenia brano świeżą próbkę węgla. Kiedy węgiel doszedł do odpowiedniej temperatury, przerywaliśmy ogrzewanie, a po ostygnięciu wyjmowaliśmy węgiel z pieca. Tak przygotowany węgiel po zmieleniu poddawaliśmy badaniom. Mianowicie oznaczaliśmy w nim wilgoć, zawartość koksu i lotnych części, liczbę spiekania i ciężar właściwy. Otrzymane wyniki podaje tablica 14. (I i II).

Tablica 14 podaje ilość lotnych części zawartych w węglu, ogrzewanym do różnych temperatur końcowych (szybkość ogrzewania zawsze równa 2<sup>0</sup>/min).

Grupa I przedstawia przebieg odgazowania trzech węgli górnośląskich, Duryt Wolfgang, Witryt Wolfgang i Witryt Anna, oznaczonych literami „D.W”, „W.W.” i „W.A.” Węgłe te, zawierające 33—37% lotnych części, jeszcze w temperaturze 400<sup>0</sup> posiadają około 30% lotnych części. W miarę dalszego ogrzewania zawartość lotnych części szybko spada.

Grupa II przedstawia typowe węgle koksoownicze z zagłębi: Ruhr, Pas de Calais i Durham. Dla tych węgli doświadczenia w granicach od 300 do 500<sup>0</sup> wykonywano co 20<sup>0</sup>, w temperaturach wyższych co 50<sup>0</sup>. Celem lepszego uzmysłowienia przebiegu odgazowania węgla, ogrzewanego ze stałą szybkością 2<sup>0</sup>/min, przedstawiliśmy wyniki również graficznie (rys. 22 i 23). Na wykresach tych na osi odciętych przedstawiono końcowe temperatury ogrzewania węgla, na osi rzędnych ilość lotnych części, zawartych w węglu, uprzednio ogrzewanym do odpowiedniej temperatury.

Z przebiegu krzywych widzimy, że węgiel, jakkolwiek ogrzewany z jednakową szybkością: 2<sup>0</sup>/min) nie odgazowuje jednostajnie, proporcjonalnie do wzrostu temperatury, lecz posiada okresy, w których to odgazowanie przebiega szybciej. Jak widzimy z rys. 22 węgle gazowe-spiekające posiadają dwa maxima odgazowania. Pierwszym okresem intensywnego odgazowania tych węgli jest interwał

1) A. Bauer, Beiträge zur Chemie der sog. trockenen Destillation der Steinkohle. Dissert. Rostock 1908.

2) H. Strache. Z. oesterr. Ing. u. Architektur. Ver. S. 369 (1911).

3) R. Lessing. J. Soc. Chem. Ind. 31. 465, 671 (1912); Fuel. 2. 152, 186 (1923).

4) F. Fischer u. H. Schrader. Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle. 5, 55, 65 (1920); Brennstoff-Chem. 2. 182 (1921).

5) Th. Gray and J. G. King. Fuel Research Board. Techn. Paper Nr. 1 (1921); J. G. King C. Tasker and L. J. Edgcombe. Techn. Paper Nr. 21 (1929); Nr. 24 (1930).

6) H. Bähr. Brennstoff-Chem. 7. 213 (1926).

7) R. Geipert. Gas u. Wasserfach. 69. 861 (1926).

8) G. Agde u. L. v. Lyncker. Die Vorgänge bei der Stückkoksbildung. Halle. 1930.

9) P. Lebeau. Compt. rend 177. 319 (1923); 178. 391 (1924); Chimie et Industrie 14. 10 (1925).

10) M. J. Burgess and R. V. Wheeler. J. Chem. Soc. 99. 649 (1911); 105. 131 (1914); Fuel. 5. 65 (1926); Jones and Wheeler. J. Chem. Soc. 105. 140 (1914); Tideswell and Wheeler. J. Chem. Soc. 115. 619 (1919).

11) R. Holroyd and R. V. Wheeler. Fuel 9. 40, 76, 104 (1930).

12) S. Uchida. Fuel. 5. 221 (1927).

13) P. Schläpfer u. H. Ruf. Monats-Bulletin Schweiz. Ver. Gas-u. Wasserfachm. 9. 5, 47, 76, 112 (1929).

T A B L I C A 14.  
Zawartość lotnych części w odgazowanym węglu koksowniczym.  
I.

L. p.	Znak węgla	Ilość lotnych części w węglu surowym	Ilość lotnych części <sup>1)</sup> , zawartych w węglu odgazowanym w różnych temp. <sup>2)</sup>								
			Temperatura odgazowania w ° C								
			300	350	400	450	500	600	700	800	900
1	D. W.	33,6	33,1	—	30,0	20,2	16,2	15,8	8,0	3,3	2,9
2	W. W.	34,5	34,2	33,6	31,9	—	18,8	18,5	6,0	3,9	2,5
3	W. A.	36,6	36,1	35,6	32,2	27,5	22,6	21,1	8,0	4,8	3,2

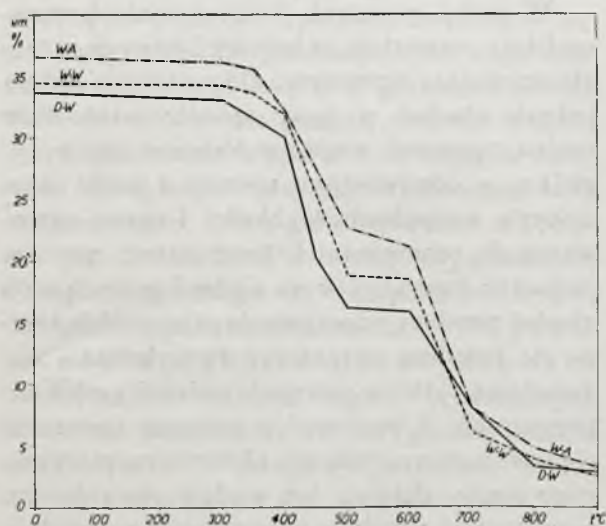
## II.

L. p.	Znak węgla	Pochodzenie	Ilość lotnych części w węglu surowym	Ilość lotnych części <sup>1)</sup> , zawartych w węglu odgazowanym w różnych temperaturach <sup>2)</sup>															
				Temperatura odgazowania w ° C															
				300	340	360	380	400	420	440	460	480	500	550	600	650	700	800	900
1	Nr. 9	Ruhr	24,7	24,7	24,2	24,0	—	23,4	22,7	20,4	18,0	14,8	11,5	—	—	—	4,5	2,7	1,3
2	Nr. 10	Pas de Calais	27,1	26,5	26,3	26,3	26,3	25,2	23,7	20,4	17,6	14,1	11,6	9,3	7,6	7,2	6,1	4,7	2,2
3	Nr. 11	Durham	27,0	26,7	26,7	26,1	26,0	25,3	22,9	20,1	14,5	12,8	11,8	7,4	6,9	6,6	4,8	3,0	1,6

<sup>1)</sup> Liczono na substancję bezwodną.

<sup>2)</sup> Szybkość ogrzewania węgla 20°/min.

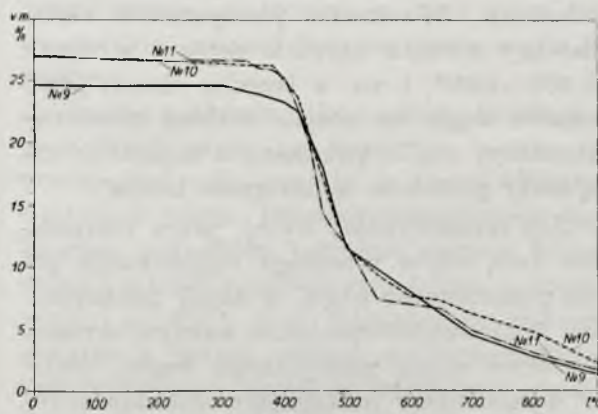
temperatur mniej więcej 400—500°, drugim 600—700°. Natomiast typowe węgle koksownicze posiadają jeden okres intensywnego odgazowania; odpowiada on temperaturom okresu plastyczności węgla (rys. 23).



Rysunek 22.

Zawartość substancji lotnych w węglu częściowo odgazowanym (górnosląskie węgle koksujące).

Jak wspomnieliśmy wyżej, w węglu częściowo odgazowanym oznaczaliśmy prócz procentowej zawartości lotnych części, koksu, wilgoci, oraz liczby spiekania, także ciężar właściwy rzeczywisty. Wprawdzie węgiel ogrzewany w piecu koksowniczym nie ma możliwości swobodnego rozszerzania się, dzięki czemu tam różnica ciężarów właściwych rzeczywistych między materiałem wyjściowym, wę-



Rysunek 23.

Zawartość substancji w węglu częściowo odgazowanym (typowe węgle koksownicze).

T A B L I C A 15.  
Ciężar właściwy rzeczywisty odgazowanego węgla.

L. p.	Znak węgla	Pochodzenie	Ciężar właściwy rzeczywisty węgla surowego.	Ciężar właściwy rzeczywisty <sup>1)</sup> węgla odgazowanego <sup>2)</sup>						
				Temperatura odgazowania w °C						
				300	400	500	600	700	800	900
1	Nr. 9	Ruhr	1,27	1,27	1,29	1,34	1,37	1,46	1,63	1,74
2	Nr.10	Pas de Calais	1,33	1,33	1,34	1,37	1,41	1,48	1,59	1,71
3	D. W.	Górny Śląsk	1,32	1,32	1,32	1,36	1,36	1,46	1,53	1,63
4	W. W.	.. ..	1,27	1,27	1,30	1,34	1,34	1,43	1,55	1,64
5	W. A.	.. ..	1,25	1,27	1,29	1,34	1,35	1,44	1,57	1,66

1) Oznaczono metodą Thörnera.

2) Szybkość ogrzewania węgla 2°/min.

głem, a produktem końcowym jest bardzo duża (węgiel około 1,3; koks 2,0), jednak wydawało się nam interesującym poznać przebieg gęstnienia masy podczas suchej dystalacji węgla. Ogrzany do odpowiednich temperatur węgiel (szybkość ogrzewania 2°/min), rozdrabnialiśmy i suszyli, poczem oznaczaliśmy ciężar właściwy rzeczywisty w piknometrze metodą Thörnera<sup>1)</sup>, przy użyciu ksylolu, jako cieczy piknometrycznej. Otrzymane wyniki podajemy w tablicy 15 i na wykresie 24.

Jak widzimy z rysunku 24 do temperatury 300° nie zachodzą w węglu żadne większe zmiany, to też i ciężar właściwy pozostaje niezmienny. W okresie plastyczności ciężar właściwy wzrasta niewiele dopiero w okresie od 600—1000°, t. zn. w trzecim okresie odgazowania węgla ma miejsce rozkład termiczny substancji węgla, połączony z zagęszczeniem się masy półkoku, a następnie koksu.

Jak zaznaczyliśmy wyżej, prócz temperatury dużą rolę w przebiegu odgazowania gra czas pozostawiania węgla w danej temperaturze. Ponieważ zaś specjalnie ważnym okresem jest okres stanu plastycznego węgla, dlatego wykonaliśmy następujące doświadczenie. Ogrzewaliśmy węgle z szybkością 5°/min do

temperatury, leżącej w okresie plastyczności np. 410° (wzgl. 430°) i pozostawialiśmy w danej temperaturze przez różny czas: 0', 20', 40', 1<sup>h</sup>, 2<sup>h</sup>, 3<sup>h</sup> i t. d. Węgiel ogrzewany przez czas odpowiednio długi traci bardzo wiele lotnych części. Wyniki tych badań przedstawia tablica 16 i wykres 25.

Z tablicy 16 i wykresu 25 widzimy, że po 8 godzinach ogrzewania węgla w temperaturze 410°, odgazowanie węgla w tej temperaturze praktycznie biorąc jest już skończone.

W wyżej opisanych doświadczeniach oznaczaliśmy zawartość substancji lotnych w węglu uprzednio ogrzanym. Odgazowanie można jednak zbadać w inny sposób; mianowicie można ogrzewać węgiel w łódeczce czy w tygielku, w odpowiednim piecu i w ściśle określonych warunkach szybkości i czasu ogrzewania do odpowiednich temperatur, poczem oznaczyć jego ubytek na wadze i w ten sposób zbadać przebieg odgazowania. Oczywiście trzeba się przytem ograniczyć do wykonania doświadczeń tylko w pewnych ważniejszych temperaturach. A ponieważ w procesie tworzenia się koksu główną rolę gra okres stanu plastycznego węgla, dlatego też wydaje się celowym rozpatrywać przebieg odgazowania z uwzględnieniem temperatur plastyczności, jako temperatur szczególnie ważnych. Na tę okoliczność zwrócił już uwagę w swojej cennej pra-

<sup>1)</sup> O. Simmersbach. Kokschemie. 3 wyd. 1929.

## T A B L I C A 16.

Zawartość lotnych substancyj w węglu częściowo odgazowanym.

I.

(Temperatura 410°; zmienny czas ogrzewania)

L. p.	Węgiel koksujący	Pochodzenie	Zawartość lotnych części w węglu surowym	Zawartość lotnych części <sup>1)</sup> w węglu ogrzewanym w temperaturze 410° C								
				Czas ogrzewania								
				0'	20'	40'	1h	2h	3h	4h	5h	8h
1	Nr. 10	Pas de Calais	27,9	25,1	—	—	20,6	—	18,9	17,5	16,8	16,4
2	Nr. XIII	Górny Śląsk	34,2	29,8	27,6	25,3	23,9	22,9	20,3	19,4	17,8	—
3	„S”	Ruhr	23,3	20,7	—	20,1	19,6	18,8	17,7	17,1	16,7	16,6

II.

(Temperatura 430°; zmienny czas ogrzewania).

L. p.	Węgiel koksujący	Pochodzenie	Zawartość lotnych części w węglu surowym	Zawartość lotnych części <sup>1)</sup> w węglu ogrzewanym w temperaturze 430° C							
				Czas ogrzewania							
				0'	20'	40'	1h	2h	3h	4h	6h
1	Nr. 10	Pas de Calais	27,9	22,4	21,8	19,6	14,6	14,4	14,3	13,7	13,0
2	Nr. XIII	Górny Śląsk	34,2	27,1	23,2	20,7	20,1	—	—	—	—

cy P. D a m m<sup>2)</sup>. Autor ten w odpowiednim przyrządzie oznaczał najpierw „punkt mięknięcia” węgla metodą penetracyjną; polega ona na znalezieniu temperatury, w której spoczywająca na węglu, a zaopatrzona w ostrze, rurka żelazna, obciążona zaczyna coraz szybciej wchodzić w miękący węgiel. Damm nazwał tą temperaturę „punktem mięknięcia węgla”, przyczem dla poszczególnych węgla znalazł temperatury, leżące w granicach 375 do 430°. Po znalezieniu punktu mięknięcia oznaczał odgazowanie węgla w 3-ch różnych okresach dystylacji, przytem wprowadził taką nomenklaturę: 1) O d g a z o w a n i e w s t ę p n e jest to ilość lotnych części, wywiązanych z węgla, ogrzanego do temperatury leżącej 25° poniżej punktu mięknięcia. 2) O d g a z o w a n i e w o k r e s i e p l a s t y c z n o ś c i t. zn. ilość lotnych części, wywiązanych w okresie temperatur od 25° poniżej punktu mięknięcia do 25° powyżej tego punktu, wreszcie 3) O d g a z o w a n i e k o ń c o w e t. j. ilość lotnych części, wywiązanych w tem-

peraturze od 25° powyżej punktu mięknięcia węgla aż do najwyższej temperatury dystylacji. Autor przyznaje, że taki podział oznacza pewną dowolność, sądzi jednak, że przy zachowaniu jednakowych warunków doświadczenia dla wszystkich węgla otrzyma się wyniki, dające pewne wskazówki odnośnie przebiegu odgazowania. Autor umieszcza węgiel wraz z łódeczką w elektrycznym piecu rurowym, ogrzanym do odpowiedniej temperatury i pozostawia węgiel w piecu przez jedną godzinę, poczem oznacza stratę węgla na wadze.

Trzeba podnieść jako zasługę D a m m a, że zwrócił uwagę na znaczenie badań nad przebiegiem odgazowania w trzech okresach dystylacji węgla. Przebieg odgazowania daje bowiem wskazówki odnośnie procesu koksowania i jakości otrzymanego koksu, a mianowicie: a) Zbyt duże odgazowanie wstępne stwarza z jednej strony niebezpieczeństwo przedwczesnego rozkładu substancyj, powodujących spiekanie, a co zatem idzie zmniejszenie intensywności zjawiska plastyczności, z drugiej strony zbyt duże odgazowanie wstępne wpływa na rozrychlenie masy węgla, na

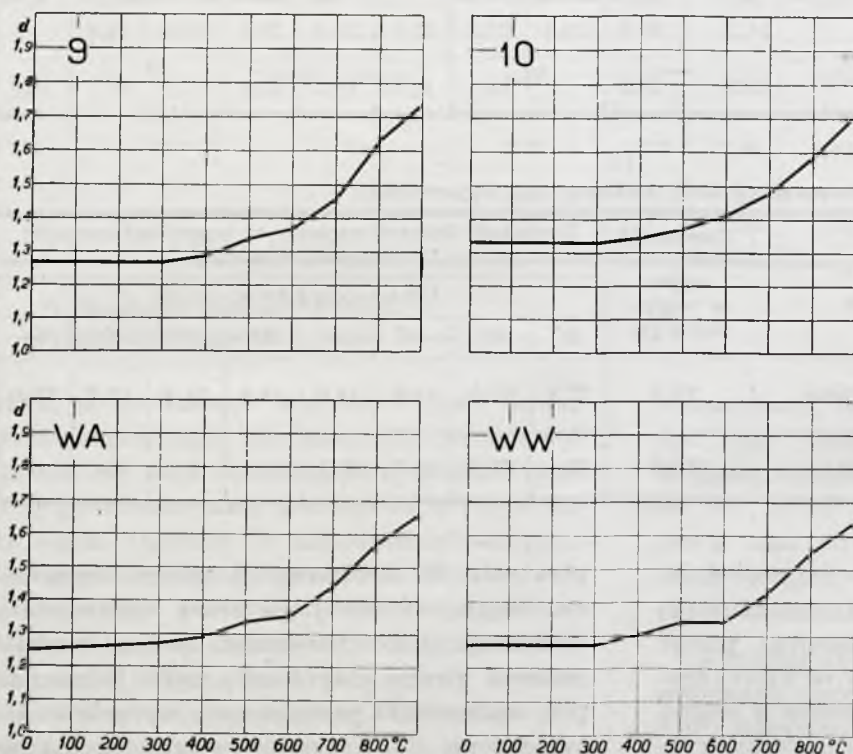
<sup>1)</sup> Liczono na substancję bezwodną.

<sup>2)</sup> P. D a m m. Glückauf. 64. 1073 (1928).

rozwiniecie jego powierzchni, co według teorii W. Świątosiławskiego utrudnia spiekanie węgla. b) Duże odgazowanie w okresie plastyczności ma wpływ na prężność wydymania węgla, która to własność węgla ułatwia należyte przepojenie całej masy węgla i wpływa dodatnio na jakość koksu, zwłaszcza na jego wytrzymałość mechaniczną i gęstość. c) Wielkość odgazowania końco-

przebiegu odgazowania wykonać należy w sposób inny, niż to proponuje Damm. Autor ten oznaczał bowiem t. zw. punkt mięknięcia węgla, który u węgla o dużej zdolności przechodzenia w stan plastyczny jest identyczny z punktem początku stanu plastycznego, natomiast u węgla o mniej intensywnym przebiegu plastyczności może odpowiadać temperaturze maksimum plastyczności danego węgla. Następnie Damm jako granice stanu plastycznego wyznacza dowolnie 25° poniżej punktu mięknięcia (ma to być granica dolna stanu plastycznego), oraz 25° powyżej tego punktu (granica górna). Uważamy, że granice plastyczności można wyznaczyć z dokładnością o wiele większą. Nadzwyczajną pomoc daje nam w tym względzie opisana poprzednio metoda Foxwella, nieco przez nas zmodyfikowana. Przy pomocy tej metody możemy znaleźć z dużą dokładnością temperaturę początku plastyczności węgla, jak się bowiem okazało, temperatura ta, praktycznie biorąc, nie zależy od szybkości ogrzewania węgla. Musimy zaznaczyć, że u węgla

koksoowniczych temperatura początku plastyczności leży około 380°. U niektórych dosko-



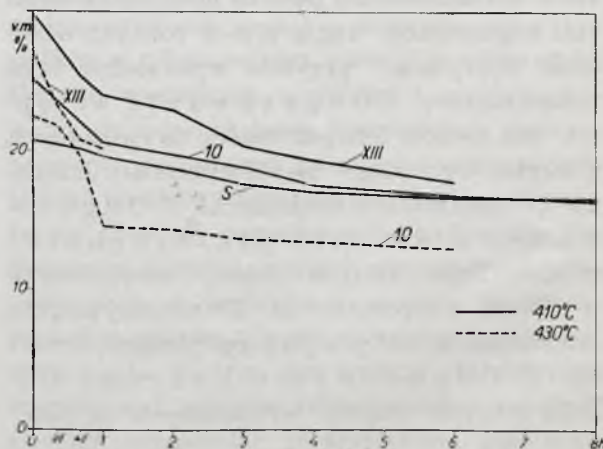
Rysunek 24. Ciężar właściwy rzeczywisty węgla częściowo odgazowanego.

wego ma wpływ — jak słusznie stwierdził Damm, — ma strukturę otrzymanego koksu. Jeżeli odgazowanie w tym okresie jest zbyt duże, to w koksie tworzy się wiele rys, a jego wytrzymałość mechaniczna maleje. Jeżeli odgazowanie końcowe jest małe, wówczas kurczenie półkoksu wzgl. koksu jest nieznaczne, co może spowodować trudności przy wyciskaniu koksu z pieca.

W okresie odgazowania końcowego ma miejsce częściowy rozkład termiczny całej masy półkoksu, przyczem rozkładowi temu towarzyszy silne gęstnienie masy, na co wskazuje wzrost rzeczywistego ciężaru właściwego koksu, o czym mówiliśmy poprzednio.

Jakkolwiek podzielamy pogląd Damma na znaczenie badań nad odgazowaniem węgla koksojących, to jednak sądzimy, że badanie

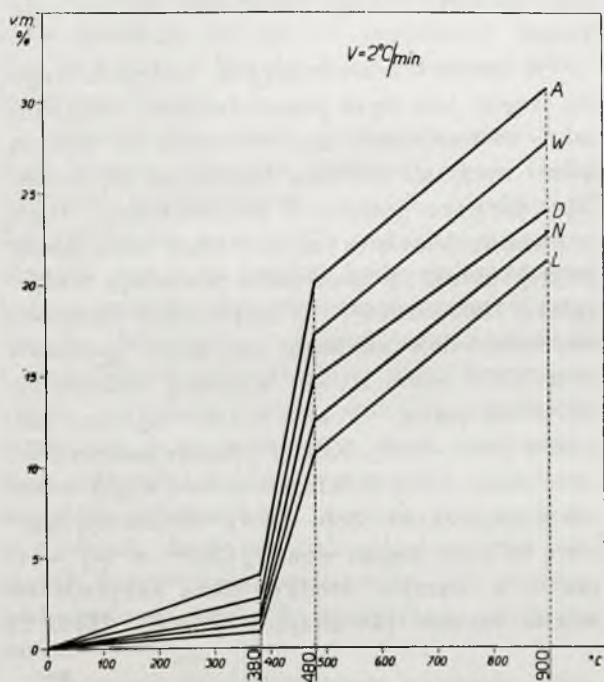
przebiegu odgazowania wykonać należy w sposób inny, niż to proponuje Damm. Autor ten oznaczał bowiem t. zw. punkt mięknięcia węgla, który u węgla o dużej zdolności przechodzenia w stan plastyczny jest identyczny z punktem początku stanu plastycznego, natomiast u węgla o mniej intensywnym przebiegu plastyczności może odpowiadać temperaturze maksimum plastyczności danego węgla. Następnie Damm jako granice stanu plastycznego wyznacza dowolnie 25° poniżej punktu mięknięcia (ma to być granica dolna stanu plastycznego), oraz 25° powyżej tego punktu (granica górna). Uważamy, że granice plastyczności można wyznaczyć z dokładnością o wiele większą. Nadzwyczajną pomoc daje nam w tym względzie opisana poprzednio metoda Foxwella, nieco przez nas zmodyfikowana. Przy pomocy tej metody możemy znaleźć z dużą dokładnością temperaturę początku plastyczności węgla, jak się bowiem okazało, temperatura ta, praktycznie biorąc, nie zależy od szybkości ogrzewania węgla. Musimy zaznaczyć, że u węgla



Rysunek 25.

Odgazowanie węgla w stałej temperaturze (zmienny czas ogrzewania).

nale koksujących węgli stan plastyczny rozpoczyna się poniżej 380°. Górnej granicy plastyczności węgla metodą Foxwella tak dokładnie oznaczyć nie można; natomiast zupełnie dobrze możemy ją wyznaczyć przy pomocy opracowanej przez nas metody oznaczania spiekania, o czym już wspominaliśmy w rozdziale o spiekaniu. W ten sposób znajdujemy granicę górną, która dla niektórych węgli wynosi 460°, dla innych nawet 480°. Jeżeli zatem chcemy stworzyć dla wszystkich węgli podobne warunki oznaczania przebiegu odgazowania, to należy raczej przyjąć dla wszystkich węgli jako dolną granicę stanu plastyczności temperaturę 380°, zaś jako górną 460° (wzgl. 480°).



Rysunek 26.

Przebieg odgazowania węgla koksujących.

Co się tyczy sposobu ogrzewania, to pozwolimy sobie zauważyć, że wstawianie węgla w łódeczce na jedną godzinę do pieca elektrycznego, posiadającego pewną stałą temperaturę, jak to czyni Damm, nie wydaje się nam słuszne. Po pierwsze w tych warunkach odbywa się ogrzewanie węgla w czasie zbyt krótkim, bez porównania krótszym, niż to ma miejsce w piecu koksowniczym, a po drugie inne są warunki dystylacji i szybkości ogrzewania, jeżeli łódeczkę z węglem wstawi się na jedną godzinę do pieca o temperaturze 400°,

a inne, gdy węgiel wstawi się na jedną godzinę do pieca posiadającego 1000°.

To też w naszych doświadczeniach nad odgazowaniem zastosowaliśmy pewną stałą szybkość ogrzewania węgla, mianowicie 2°/min, co zdaniem naszym odpowiada szybkościom ogrzewania, jakie spotyka się w technice. Doświadczenia wykonaliśmy w ten sposób, że odważaliśmy do łódeczki badany węgiel, rozdrobniony na ziarno 0—1mm, umieszczaliśmy łódeczkę z węglem w retorcie kwarcowej pieca Gray-Kinga, poczem ogrzewaliśmy węgiel z szybkością 2°/min. Wykonaliśmy badania dla kilku typowych węgli koksujących zagranicznych, oraz dla węgli górnośląskich. W tych naszych pierwszych doświadczeniach nad odgazowaniem przyjęliśmy następujące granice 3-ch okresów odgazowania: I-szy 20°—380°; II-gi 380°—480° i III-ci 480°—900°. Otrzymane wyniki przedstawia rysunek 26.

Rysunek 26 wskazuje, że największa szybkość odgazowania węgla ma miejsce w okresie plastyczności (380° do 480°).

## VII. Uwagi ogólne.

Proces tworzenia się koksu. Badania fizyko-chemiczne dają nam możliwość poznać proces tworzenia się koksu. Na podstawie wyników badań własnych, oraz na podstawie doświadczeń, przeprowadzonych przez innych autorów, otrzymujemy następujący obraz tworzenia się koksu z węgla koksującego.

Węgiel koksujący, ogrzewany bez dostępu powietrza, wydziela w temperaturach niższych gazy okludowane, oraz wodę konstytucyjną. Następnie wydziela się dwutlenek węgla, siarkowodór, oraz pewna ilość gazów palnych i nieduża ilość smoly. Ilości te zależą od szybkości i czasu ogrzewania, są jednak naogół nieduże. W tym okresie rzeczywisty ciężar właściwy, praktycznie biorąc, nie zmienia się. Zatem musimy powiedzieć, że do temperatury mniej więcej 350° w węglu nie zachodzą żadne większe zmiany.

W temperaturze około 380° węgiel zaczyna przechodzić w stan plastyczny. U niektórych węgli okres plastyczności rozpoczyna się nieco wcześniej, u innych później. W tym okresie pewne składniki węgla, t. zw. bitumiczne, topnieją, tworząc z nietopniejącymi huminowami składnikami węgla półpłynną, pla-

styczną masę. Przebieg zjawiska plastyczności zależy od ilości i natury bituminów, oraz od ilości i własności substancyj huminowych. Oczywiście nie wchodzi tu w rachubę substancje bitumiczne, które nie topniejąc, oddystylowują. Im większa jest szybkość ogrzewania, tem zjawisko plastyczności zachodzi intensywniej, ponieważ w tych warunkach szybkość topnienia jest większa, niż szybkość rozkładu bituminów.

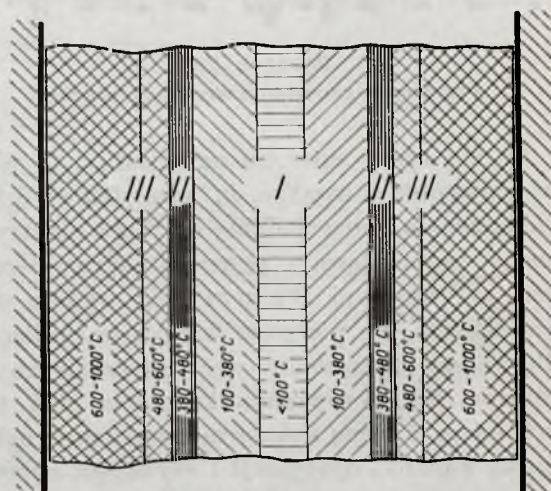
Równocześnie ze zjawiskiem topnienia ma miejsce dystylacja i rozkład pyrogenetyczny pewnych składników węgla; tworzą się pary i gazy, które wydymają półpłynną plastyczną masę węgla. Zależnie od stopnia płynności, od wiskozy plastycznej masy węgla, otrzymamy w jednym przypadku wydymanie, podobne do ciasta, które „rośnie”; w drugim przypadku bańki gazu wydymają plastyczną masę, następnie jednak wskutek dużej płynności węgla pękają łatwo na powierzchni, a cała masa plastyczna opada; podobnie wydyma się wrzący asfalt. O ile węgiel będziemy koksować w stałej objętości, to w pierwszym przypadku wydymająca się masa będzie wywierać duże ciśnienie na ścianki pieca, w drugim wypadku ciśnienia nie będzie. Ciśnienie, powstające w węglu w okresie plastyczności, nazywamy prężnością wydymania i jak wiemy, jest ono do pewnego stopnia pożądane, albowiem umożliwia należyte przepojenie substancyj huminowych topniejącymi bituminami. Wreszcie może być trzeci przypadek, mianowicie ten, że zjawisko plastyczności występuje u jakiegoś węgla w słabym stopniu. Ponieważ w tym przypadku nie może powstać jednorodna masa plastycznego węgla, przeto gazy uchodzą poprzez luki, istniejące między poszczególnymi ziarenkami. W tym razie powstaje koks słabo spieczony, niewydęty i źle zlany.

W miarę dalszego podnoszenia temperatury plastyczna masa węgla staje się coraz mniej płynną. Grają tu rolę trzy czynniki: 1) oddystylowanie składników niżej wrzących, 2) pirogenetyczny rozkład bituminów i 3) polimeryzacja. Przy szybkości ogrzewania 1—5<sup>0</sup>/min substancje, powodujące zjawisko plastyczności ulegają w temperaturze około 460—480<sup>0</sup> zupełnemu rozkładowi. Mogą tu być oczywiście pewne odchylenia: przy wolniejszym ogrzewaniu rozkład ten zachodzi

wcześniej, przy szybszym rozkład ma miejsce w temperaturach nieco wyższych. W każdym razie w temperaturze około 500<sup>0</sup> cała masa jest już zestalona, mamy tu do czynienia z półkoksem.

W trzecim okresie tworzenia się koksu mamy do czynienia z rozkładem termicznym substancji stałej, półkoksu. Wywiązują się pary i gazy, które, torując sobie przejście przez substancję stałą, tworzą pęknięcia i rysy. Równocześnie z odgazowaniem ma miejsce gęstnienie masy stałej; przytem następuje pewne kurczenie się półkoksu i koksu. Jest ono do pewnego stopnia pożądane, umożliwia bowiem wyciśnięcie koksu z pieca. Jeżeli jednak kurczenie się jest zbyt duże, powoduje ono ze swej strony tworzenie się rys i pęknięć.

W piecu koksowniczym wskutek tego, że węgiel jest złym przewodnikiem, będziemy mieć równocześnie do czynienia ze wszystkimi stadjami procesu tworzenia się koksu. Np. po paru godzinach pozostawiania węgla w piecu koksowniczym będziemy mieć następujący obraz. Ściany pieca posiadają temperaturę 1000—1200<sup>0</sup>. W najbliższej odległości obydwu ścian znajduje się koks, powstały w krótkim czasie dzięki wysokiej temperaturze ścian pieca. Potem mamy warstwę półkoksu (480—600<sup>0</sup>). Koks i półkoks tworzą warstwę stałą. Za tą widzimy warstwę węgla w stanie plastycznym (380—460<sup>0</sup>). Środkową warstwę tworzy węgiel poniżej 380<sup>0</sup>; w tej warstwie w samym środku pieca znajduje się węgiel jeszcze posiadający wilgoć. Rys. 27



Rysunek 27.

Schematyczny przekrój pieca koksowniczego.



przedstawia schematyczny przekrój ładunku pieca koksowniczego.

Z rysunku 27 widzimy w jaki sposób w piecu koksowniczym rozmieszczone są poszczególne fazy, przez które musi przejść węgiel koksowniczy, ażeby się stać koksem.

Właściwości górnośląskich węgli koksujących. Z ogromnych zapasów węgla, jakie nasz kraj posiada, tylko kilka procent stanowi węgiel koksujący. Przytem nie jest on węglem koksowniczym w ścisłym tego słowa znaczeniu, lecz należy raczej do grupy spiekających węgli gazowych. Jak wykazały badania fizyko-chemiczne, górnośląskie węgle koksujące posiadają następujące podobieństwa i różnice w porównaniu z typowymi węglami koksowniczymi, jakie znajdują się np. w zagłębiach Ruhr, Pas de Calais i Pas du Nord, Durham i Południowa Walja.

Górnośląskie węgle koksujące posiadają dość wysoką zdolność spiekania, oraz dużą zdolność przechodzenia w stan plastyczny. Zdawałoby się, że pod tym względem ustępują niewiele typowym węglom koksowniczym; jest jednak między nimi różnica, mianowicie substancje bitumiczne, powodujące spiekanie i plastyczność górnośląskich węgli koksowniczych, posiadają o wiele mniejszą odporność termiczną, t. zn. rozkładają się w temperaturach niższych i w krótszym czasie, aniżeli takie same substancje w węglach typowo koksowniczych. Ażeby zjawisko plastyczności wystąpiło intensywnie, wskazanem jest szybkie podgrzewanie węgla do temperatur plastyczności.

Następnie węgle koksujące polskiego Górnego Śląska odznaczają się niedużą zdolnością wydymania, natomiast najzupełniej nie posiadają prężności wydymania, co jest ich wielką wadą. Pewna prężność wydymania jest bowiem pożądana, ponieważ ona homogenizuje plastyczną masę węgla. Temu brakowi technika stara się zaradzić przez ubijanie węgla przed załadowaniem go do pieca koksowniczego. O wiele skuteczniej może temu brakowi zaradzić metoda, opracowana w Dziale Węglowym Chemicznego Instytutu Badawczego w Warszawie, polegająca na tem, że najpierw brykietuje się węgiel koksujący na gorąco w okresie plastyczności, poczem poddaje się go koksowaniu. Dalszą cechą górnośląskich

węgli koksujących jest duża zawartość lotnych części (ilość lotnych części przekracza 30%), oraz zbyt intensywny przebieg odgazowania w trzecim okresie koksowania, wskutek czego otrzymuje się koks z rysami i pęknięciami. Wreszcie wymienić należy jako charakterystyczną cechę górnośląskich węgli koksujących własność silnego kureczenia się w trzecim okresie koksowania, co również przyczynia się w dużym stopniu do tworzenia się rys i pęknięć w koksie.

W wyniku opisanych badań należy stwierdzić, że badania fizyko-chemiczne węgli koksujących stwarzają możliwość oparcia produkcji koksu na naukowych podstawach, pozwalają wnikać w przebieg procesu koksowania, wreszcie dają możność należytej oceny przydatności badanego węgla dla celów koksowniczych.

Na zakończenie pozwalam sobie złożyć Panu Profesorowi Dr. W. Świętosławskiemu najserdeczniejsze podziękowanie za niejatywę podjęcia pracy niniejszej oraz za laskawe udzielenie mi wielu cennych rad i wskazówek.

#### STRESZCZENIE WYNIKÓW

Prowadzone w Chemicznym Instytucie Badawczym badania nad właściwościami chemicznymi i fizyko-chemicznymi węgli kamiennych doprowadzają do wniosku, że wszelka charakterystyka badanych węgli może mieć pełną wartość tylko w tym przypadku, o ile odnośną własność węgla danego zagłębia porówna się równocześnie z własnościami typowych węgli kamiennych innych złóż węglowych w całej skali geologicznej, od antracytu do najmłodszych węgli gazowo-płomiennych.

1. Na wstępie dano przegląd dotychczasowych badań, mających na celu poznanie własności węgli koksujących i wykazano, że przy ocenie tych węgli największe znaczenie praktyczne posiadają fizyko-chemiczne metody, obejmujące badania: a) zdolności spiekania, b) zdolności przechodzenia w stan plastyczny, c) prężności wydymania d) przebiegu odgazowania, oraz e) odporności termicznej substancyj, powodujących spiekanie.

2. W toku badań nad zjawiskiem plastyczności węgla zmodyfikowano metodę Foxwella tak, ażeby mogła być zastosowana

jako metoda badania węgla w przemyśle koksowniczym.

3. Posługując się ulepszoną metodą Foxwella, zbadano przebieg zjawiska plastyczności dla szeregu typowych węgli, od węgli antracytowych do węgli gazowopłomiennych.

4. Zapomocą metody Kortena-Koppersa zbadano przebieg zjawiska wydymania dla całej skali węgli kamiennych ze szczególnem uwzględnieniem węgli koksujących z różnych zagłębi.

5. Stwierdzono, że ujemną cechą gazowych węgli spiekających jest zupełny brak prężności wydymania, co powoduje niedostateczne przepojenie masy węgla w piecu koksowniczym.

6. W wyniku badań nad zdolnością spiekania węgla opracowano nową metodę, która daje możność oznaczyć liczbowo zdolność spiekania węgla. Wyniki tej metody są dokładne i reprodukowalne.

7. Przeprowadzono badania w kilku koksowniach na Górnym Śląsku, w wyniku których stwierdzono istnienie ścisłej zależności między liczbą spiekania węgla a wytrzymałością mechaniczną koksu, otrzymanego z danego węgla. Wykazano, że nowa metoda spiekania może służyć jako analityczna metoda kontroli węgla, idącego do pieców koksowniczych.

8. Wykazano, że opisana metoda spiekania może znaleźć również inne zastosowania w przemyśle, a mianowicie: do badania węgli z różnych pokładów, do oceny przydatności węgla do brykietowania na gorąco bez użycia lepiszcza, do wykrycia zmian, jakim węgiel uległ przez leżenie na zwałach.

9. Zbadano własności fizyko-chemiczne odmian petrograficznych węgli, pochodzących z różnych zagłębi europejskich, przy czem stwierdzono, że zdolności spiekania wityrów i durytów, dalej ich zdolności przechodzenia w stan plastyczny i inne własności zależą od rodzaju węgla, z jakiego te odmiany pochodzą. Stwierdzono, że u durytu zawsze własności te występują w stopniu bez porównania słabszym niż u wityru z tegoż pokładu. Wreszcie skonstatowano, że fuzyty nie posiadają zupełnie ani zdolności spiekania, ani zdolności przechodzenia w stan plastyczny ani też wydymania, bez względu na to, z jakiego rodzaju węgla je otrzymano.

10. Zbadano zdolności spiekania węgla przy użyciu różnych substancji rozcieńczających i stwierdzono, że zgodnie z teorią koksowania W. Świętosławskiego, liczba spiekania zależy zarówno od natury, jak i od rozwinięcia (aktywacji) powierzchni substancji rozcieńczających.

11. Wykazano, że substancje bitumiczne górnośląskich gazowych węgli koksujących, powodujące spiekanie, posiadają o wiele mniejszą wytrzymałość termiczną, aniżeli także substancje w typowych węglach koksowniczych.

12. Zbadano przebieg odgazowania węgli koksujących krajowych i zagranicznych w trzech głównych okresach procesu koksowania, przy czem wykazano, że szybkość odgazowania wszystkich tych węgli występuje najintensywniej w okresie drugim, t. zn. w okresie plastyczności węgla.

13. Stwierdzono, że węgle gazowe prócz maksimum odgazowania w okresie drugim (okres plastyczności), posiadają jeszcze jedno maksimum odgazowania w okresie trzecim, czem się zasadniczo różnią od typowych węgli koksowniczych. To maksimum odgazowania w trzecim okresie procesu koksowania jest jedną z przyczyn tworzenia się rys i pęknięć w koksie, otrzymywanym z gazowych węgli spiekających.

14. Na zakończenie scharakteryzowano rolę poznanych zjawisk w procesie tworzenia się koksu.

#### S U M M A R Y.

Physico-chemical examination of various types of coking coals.

The researches conducted at the Chemical Research Institute (Warsaw) on the physico-chemical properties of bituminous coals, lead to the conclusion that any characterisation of the coal examined can only be of full value in those cases where the given property of a coal from a given coal-field is simultaneously compared with the properties of typical coals of a whole geological series from anthracite to the youngest gas-flaming coals.

1. A discussion of methods used up to the present for the study of the properties of coking coals shows that the greatest practical significance for the study of these coals is possessed by physico-chemical methods, including the following determinations: a) caking power, b) ability to assume the plastic state, c) the swelling pressure, d) the course of evolution of gas and e) the thermostability of substances responsible for caking.

2. A modification of Foxwell's method for the determination of the plastic qualities of coal suitable for application in the coke industry has been elaborated in connexion with studies on the phenomenon of plasticity of coal.

3. The course of plasticity phenomena have been studied for a number of typical coals, from anthracitic to gas-flaming coals, using the modified Foxwell's method.

4. The course of the phenomena of swelling of coals have been examined, using the Korten-Koppers method, for a range of coals, with special reference to coking coals from various coal-basins.

5. It has been established that a negative feature of caking gas-coals is the complete absence of swelling pressure, as a result of which sufficient impregnation of the mass of coal in the coke oven cannot take place.

6. A new method, allowing of the numerical expression of the caking properties of coal, has been elaborated during the examination of this property. This method gives accurate and reproducible results.

7. Researches performed in a number of Upper Silesian coke oven plants have shown that a proportionality exists between the caking index of a given coal and the mechanical resistance of the coke obtained from it. It is shown that the new method of determining the caking properties can serve as an analytical method for the control of coal used for coking.

8. The same method also serves for other industrial applications, viz., for the examination of coal from different seams, for the estimation of the value of coal for briquetting without the use of a binder, and for the detection of changes undergone by coal lying in stacks.

9. The physico-chemical properties of a number of petrographic varieties of coal originating

from various European coal-fields have been determined. It is shown that the caking properties of vitrains and durains, their ability to assume the plastic state, and other properties depend on the type of coal from which these varieties originate. These properties are exhibited to an absolutely lesser degree by durain than by vitrain taken from the same seam. Finally, fusain from all varieties of coal has been shown to be divested of caking properties, and it does not assume the plastic state, and does not swell on heating.

10. The caking power of coal using different diluents has been studied; it has been established that, in accordance with W. Świętosławski's theory of coking, the caking index depends both on the nature and on the development (activation) of the surface of the added diluents.

11. It is shown that the bituminous constituents of coking gas-coals to which agglutination is due are considerably less thermostable than are the corresponding constituents of typical coking coal.

12. The process of evolution of gas by Polish and foreign coking coals has been studied in the three chief periods of the process of coking; it has been shown that the velocity of evolution of gas and vapours is the greatest during the second period, i. e. during the stage of plasticity of the coal.

13. It has been noted that caking gas-coals exhibit a maximum evolution of gas and vapours not only during the second period (during the plastic state) but also during the third period; from this point of view they differ fundamentally from typical coking-coals. This maximum evolution of gas during the third period of the process of coking is one of the factors causing cracks and fissures in the coke yielded by caking gas-coals.

14. Finally, it has been attempted on the basis of the physico-chemical phenomena observed during the heating of coking coal to represent the process of formation of coke.

## OD REDAKCJI

Praca P. Dr. inż. M. Chorążego p. t. „Charakterystyka fizyko-chemiczna węgla kamiennych na podstawie zdolności chłonięcia par pirydyny”, oraz powyższa praca P. Dr. inż. B. Rogi, p. t. „Z badań fizyko-chemicznych nad różnymi typami węgla koksujących”, wydrukowane w numerach lipcowym do grudniowym „Przemysłu Chemicznego”, przedstawione były na posiedzeniu AKADEMJI NAUK TECHNICZNYCH i były uprzednio ogłoszone drukiem z zaopiniowaniem tejże AKADEMJI.

**Cromal** nowy stop chromo-glinowy, przygotowany przez H ä r d e n ' a w Sztokholmie, zawiera obok glinu 2—4% Cr oraz małe ilości Mn i Ni. Twardość jego równa się twardości stali, wytrzymałość wynosi 36—43 kg/mm<sup>2</sup>. Temperatura topnienia wynosi ok. 700° co czyni go przydatnym do odlewów. Nadaje się on do wyrobu części samolotów, śmigieł, łodzi motorowych, wirówek, naczyń do gotowania i t. p.

u. 31.784.

**Nieznana witamina.** Prof. Gabriel Bertrand przedstawił Akademji Francuskiej ciekawy wynik swych badań, przy których szczury chowane na sztucznym pożywieniu z dodatkiem wszystkich znanych witamin przy pełnym zdrowiu nagle siwiały. Za dodaniem ziarna żyta do paszy szczury odzyskiwały czarną barwę włosów. Zachodził tu więc brak jakiegoś nieznanego czynnika o typie witaminy.

u. 35.860.

Stan czynny

**Bilans Chemicznego Instytutu Badawczego**  
na dzień 31. XII. 1930 r.

Stan bierny

	Zł.	gr.	Zł.	gr.	Zł.	gr.	Zł.	gr.
Kasa			6 524	97				
Banki:								
P. K. O. Nr. 149.581	143	63					10 904	20
P. K. O. Nr. 13.491	4 092	07					206 000	00
Bank Gosp. Kraj. r-k czek.	134	00	4 369	70			4 525	00
Dłużnicy:								
Komitet Budowy Instytutu Metalurgicznego	20 651	41					11 344	68
Centrala Dostaw Aparatury	10 995	20					213 691	61
Przemysłu Chemicznego	8 537	06					28 290	04
Rachunki bieżące	54 277	28						
Sumy przechodnie	16 715	23	111 176	18				
Magazyn			57 118	01				
Biblioteka			55 551	52				
Zaliczki			6 780	50			25 918	21
Budowa Warsztatów			20 186	61			36 290	23
Ruchomości			305 297	34			1 503 854	49
Akcje			962	20				
Centrala Dostaw Aparatury r-k Inwestycyjny			89 316	38				
Centrala Dostaw Aparatury r-k Gwarancyjny			37 700	00				
Nieruchomości			1 336 804	71				
Rachunki zabezp. Fundusze Stypendjalne im. ś. p. Fr. Mościckiego i T. Zwisłockiego:								
Państw. Bank Rolny c-to czek.	8 369	00						
" " depozyt 1	24 656	20						
" " depozyt 2	29 183	24	62 208	44				
			2 093 996	56			2 093 996	56
Banki:								
Bank Angielsko-Polski rk bież.							10 904	20
Bank Gosp. Kraj. rk poz.							206 000	00
Bank Naftowy rk bież.							4 525	00
Wierzytela:								
Przemysłu Chemicznego							11 344	68
Rachunki bieżące							213 691	61
Sumy przechodnie							28 290	04
Akcepty								
Weskle gwarancyjne								
Fundusze Stypendjalne:								
ś. p. Fr. Mościckiego							25 918	21
ś. p. T. Zwisłockiego							36 290	23
Majątek na dzień 1. I. 1930							1 503 854	49
Nadwyżka za 1930 r.							3 669	10
							1 507 523	59
			2 093 996	56			2 093 996	56

Kierownik Biura:

(—) Mgr. Wacław Jaworski.

Dyrektor Instytutu:

(—) Dr. Zenon Martynowicz.

Komisja Rewizyjna: (—) Walenty Dominik

(—) Edmund Trepka

(—) Józef Zawadzki

## Rachunek wpływów i wydatków Chemicznego Instytutu Badawczego na dzień 31. XII. 1930 r.

Wydatki

Wpływy

	Zł.	gr.	Zł.	gr.
R-k Działu Wielkiego Przemysłu Nieorganicznego . . . . .	28 844	02	102 406	33
„ Działu Analitycznego . . . . .	36 909	01	269 318	08
„ Działu Naftowego . . . . .	59 366	36	131 006	61
„ Działu Metalurgicznego . . . . .	31 671	83	4 218	38
„ Administracji:			303	80
ogólne . . . . . 110,833.74				
utrzymanie magaz. 16,947.25				
utrzymanie samochodów . . . . . 24,489.47	152 270	46	5 780	00
„ Kosztów technicznych . . . . .	37 062	56		
„ Przemysłu Chemicznego . . . . .	29 871	63		
„ Konserwacji budynków i instal. . . . .	1 921	46		
„ Utrzymania terenów i ogrodów . . . . .	16 204	25		
„ Procentów i prowizyj . . . . .	12 736	77	2 098	40
„ Propagandy . . . . .	985	44		
„ Różnic kursowych . . . . .	9	57		
„ Centrali Dostaw Aparatury . . . . .	36,199	81		
„ Akcyj — strata kursowa . . . . .	782	14		
„ Amortyzacji:				
nieruchomości . . . . . 27,097.04				
ruchomości . . . . . 34,507.99				
biblioteki . . . . . 2,923.76	64,528	79		
„ Fund. Styp. im. ś. p. Fr. Mościckiego—wyplacone stypendja . . . . .	2 098	40		
Nadwyżka za rok 1930 . . . . .				
			511 462	50
			3 669	10
			515 131	60
			515 131	60

Kierownik Biura:

(—) Mgr. Wacław Jaworski

Dyrektor Instytutu:

(—) Dr. Zenon Martynowicz

Komisja Rewizyjna: (—) Walenty Dominik

(—) Edmund Trepka

(—) Józef Zawadzki

## Wydatki

Zestawienie wpływów i wydatków Chemicznego Instytutu Badawczego na dzień 31. XII. 1930 r. w stosunku do Preliminarza Budżetowego na 1930 r.

## Wpływy

	Preliminarz		Wydatki		Preliminarz		Wpływy		
	Zł.	gr.	Zł.	gr.	Zł.	gr.	Zł.	gr.	
Dział Wielk. Przemysłu Nieorgan.	180 000	00	181 591	55	170 000	00	145 262	98	
Dział Węglowy . . . . .	325 000	00	202 777	31	325 000	00	289 509	97	
Dział Analityczny . . . . .	100 000	00	77 662	01	100 000	00	35 445	57	
Dział Naftowy . . . . .	60 000	00	63 240	25	20 000	00	—	—	
Dział Metalurgiczny . . . . .	50 000	00	31 671	33	425 000	00	286 920	26	
Administracja . . . . .	175 000	00	155 270	81	180 000	00	126 474	17	
Przemysł Chemiczny . . . . .	100 000	00	96 103	07	80 000	00	66 236	44	
Koszty techniczne . . . . .	40 000	00	37 062	56	50 000	00	44 695	10	
Koszty patentowe i licencje . . . . .	35 000	00	40 476	72	20 000	00	5 780	00	
Utrzymanie terenów i ogrodów . . . . .	25 000	00	17 509	35	18 000	00	24 705	12	
Utrzymanie domu mieszkalnego . . . . .	20 000	00	24 401	32	1 500	00	1 005	10	
Biblioteka . . . . .	20 000	00	10 123	11	500	00	283	46	
Procenty i prowizje . . . . .	15 000	00	13 020	23	—	—	—	—	
Konserwacja budynków i instalacji . . . . .	15 000	00	1 921	46	—	—	—	—	
Subwencje . . . . .	10 000	00	7 602	18	—	—	—	—	
Propaganda . . . . .	10 000	00	985	44	—	—	—	—	
Wyjazdy i Dyjeły . . . . .	10 000	00	—	—	—	—	—	—	
Budowa nowych obiektów . . . . .	200 000	00	*) 20 810	00	—	—	—	—	
<b>Nieobjęte preliminarzem</b>									
Centrala Dostaw Aparatury . . . . .	—	—	36 199	81	—	—	—	—	
Centrala Dostaw Aparatury (narzędzia i ruchomości nabyte w 1930 r.) . . . . .	—	—	1 945	88	—	—	—	—	
Częściowa spłata zadłużenia . . . . .	—	—	9 164	98	—	—	—	—	
Akcje (strata na kursie) . . . . .	—	—	782	14	—	—	—	—	
Różnice kursowe . . . . .	—	—	9	57	—	—	—	—	
Gotówka w Kasie i Bankach na 31. XII. 1930 . . . . .	1 390 000	00	1 030 036	58	1 390 000	00	1 026 318	17	
			10 394	67			14 613	03	
	1 390 900	00	1 040 931	25	1 390 000	00	1 040 931	25	
*) Komitet budowy Inst. Metalurg. . . . . 10 000 00									
Budowa budynku laboratoryjnego . . . . . 9 050 00									
Budowa budynku warsztatowego . . . . . 1 750 00									
Zł. 20 810 00									

Gotówka w Kasie i Bankach na dz. 1. I. 1930. . . . .

# O nowym megaskopowym sposobie wykrywania zanieczyszczeń siarczkowych w stali

Nouvelle méthode megascopique pour détecter des sécrétions des sulfures en acier

Dr. Karolina KATZÓWNA

Zakład Krystalograficzny Uniwersytetu Jana Kazimierza we Lwowie.

Nadeszło 4 kwietnia 1931 r.

Połączenia siarki i fosforu są to najszkodliwsze zanieczyszczenia żelaza technicznego i stali. Tworzą one w żelazie miejscowe skupienia, w postaci gniazd, niejednostajnie rozmieszczonych, pomiędzy ziarnami. Wobec tego analiza chemiczna daje tylko przeciętny skład materiału, ale nie mówi nic o sposobie rozmieszczenia i nagromadzenia tych zanieczyszczeń. Dlatego też wynalezienie sposobu, którym możnaby wykazać rozmieszczenie skupień siarczków i fosforów w stali jest oddawna przedmiotem dociekań metalografów.

W praktyce metalograficznej, celem megaskopowego wykazania miejsc bogatych w fosfor posługujemy się sposobami, polegającymi na natrawianiu, odpowiednimi odczynnikami, szlifowanych powierzchni badanych przedmiotów. Do wykazania skupień siarczków natomiast stosuje się tak zwane sposoby odbitkowe. Każdy z tych sposobów omówię osobno.

## Sposób R. Baumanna.

Sposób megaskopowego wykazania siarczków w stali według R. Baumanna<sup>1)</sup> polega, jak wiadomo na tem, że na papier fotograficzny bromowo srebrny, zwilżony rozcieńczonym kwasem siarkowym, kładzie się wyszlifowaną powierzchnię metalu. Skutkiem działania wywołanego z siarczków siarkowodoru powstają na papierze ciemne osady, w tych miejscach, w których w stali znajdują się inkluzje siarczków. Reakcja przebiega w myśl równania:

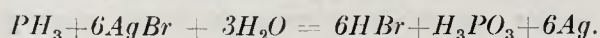


E. Heyn i O. Bauer<sup>2)</sup> zwracają uwagę na fakt, że sposób ten, w razie obecności w stali fosforu, prowadzić może do błędnych orzeczeń,

gdyż skutkiem działania wywołującego się z fosforów fosforowodoru tworzyć się będą na papierze bromowosrebrnym również czarne osady, nie dające się odróżnić od osadów czarnych, pochodzących od działania siarkowodoru<sup>1)</sup>.

P. Oberhoffer i A. Knipping<sup>2)</sup> znowu są zwolennikami sposobu Baumanna i są zdania, że ilość wytworzonego fosforowodoru są tak małe, że wcale nie działają na bromek srebrny. Na dowód tego twierdzenia autorowie ci podają odbitki, robione sposobem Baumanna na kawałkach stali, zawierającej fosfor.

Jak więc ostatecznie sprawa ta się przedstawia w rzeczywistości? Istotnie, inne jest działanie kwasów na siarczek żelaza, aniżeli na fosforki żelaza. Podczas gdy siarczek żelaza roztwarza się kwasami z największą łatwością, to fosforki żelaza kwasy bardzo trudno rozkładają. Działaniem na związki te, rozcieńczonymi kwasami mineralnymi, powstają tylko małe ilości fosforowodoru gazowego  $\text{PH}_3$ <sup>3)</sup>. Z drugiej strony wiemy, że reakcja pomiędzy gazowym fosforowodorem, a solami srebra jest bardzo czuła, gdyż momentalnie redukuje się srebro metaliczne w myśl równania:



Czułość tej reakcji jest tak duża, że używa się jej w analizie chemicznej do stwierdzenia śladów fosforowodoru w gazach, nie działających na roztwory soli srebrnych. Jeżeli Oberhoffer i Knipping na odbitkach swoich nie otrzymali osadów, świadczących o obecności fosforów w stali<sup>4)</sup> to nie jest to jeszcze dowód na to, że przy większej

<sup>1)</sup> Pogląd tych autorów, jakoby fosforowodor strącał fosforek srebra, jest mylny, gdyż fosforowodor redukuje tam srebro metaliczne.

<sup>2)</sup> Stahl u. Eisen. **41**. 253, (1921).

<sup>3)</sup> C. Freese, Pogg Ann. **132**. 225. (1867); Juptner, Oesterr. Z. Berg. Hüttenv. **42**. 208.

<sup>4)</sup> l. c.

<sup>1)</sup> Metallurgie **3**. 416, (1906).

<sup>2)</sup> Metallurgie. **3** 579. (1906).; Stahl u. Eisen. 239—246 (1910).; E. Heyn i O. Bauer. Metallographie I, str. 58 uwaga. Sammlung Göschel Nr. 432, wyd. II., nakł. Walter de Grayter & Co. Berlin Lipsk, 1920.

koncentracji fosforów nie powstanie obraz na papierze. Autorowie ci użyli do swoich doświadczeń kawałków stali, zawierającej fosforu do 0,131% P. Kawałki te otrzymali stopieniem stali elektrolitycznej z fosforem żelaza. Wobec jednostajnego rozproszenia fosforów, w postaci roztworu stałego, w tak otrzymanym stopie, ilość fosforowodoru, powstającego w każdym miejscu z trudno rozkładającego się fosforu żelaza, była istotnie bardzo mała i nie wystarczająca do redukcji srebra. Nie można jednak zapominać o tem, że w przedmiotach stalowych, zawierających fosforki w postaci miejscowych wydzielen, procentowa zawartość fosforu w niektórych miejscach jest bardzo duża. W przypadku dużych nagromadzeń fosforów, na przykład w przedmiotach stalowych z wadliwym ośrodkiem, zachodzi obawa, że obok miejsc ciemnych, wskazujących na papierze fotograficznym obecność siarki, otrzymamy również czarne plamy srebra metalicznego<sup>1)</sup>, wskutek jednocześnie wywiązującego się z fosforów fosforowodoru gazowego. Z tem należy się więc zawsze liczyć.

Sposób E. Heyna i O. Bauera<sup>2)</sup>. Jeszcze przed Baumannem sposób megaskopowego oznaczania siareczków w stali podali E. Heyn i O. Bauer<sup>3)</sup>. Sposób ten polega na tem, że na zgrubszą zeszlifowaną powierzchnię badanego przedmiotu kładzie się skrawek tkaniny jedwabnej, którą zwilża się następnie wodnym roztworem chlorku rtęciowego, zakwaszonym kwasem solnym<sup>4)</sup>. W miejscach, w których w szlifie znajdują się inkluzje siareczków, wywiązujący się siarkowódór powoduje tworzenie się osadu siarczku rtęciowego na tkaninie. Zdaniem autorów wyżej wymienionych, sposób ten pozwalać ma na wykrywanie i odróżnienie siareczków obok znajdujących się w stali fosforów, na tej zasadzie, że siareczek rtęci jest czarny, podczas gdy fosforek rtęci ma barwę cytrynowo-żółtą.

Pewną modyfikację i ulepszenie sposobu Heyna i Bauera wprowadzili H.J. van Royen i E. Ammermann<sup>5)</sup>, którzy

<sup>1)</sup> por. rys. 2., rys. 5, rys. 8.

<sup>2)</sup> respective H. J. Royena i E. Ammermann.

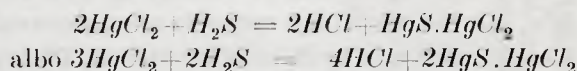
<sup>3)</sup> Stahl u. Eisen 26.8 - 16. (1906).

<sup>4)</sup> Skład roztworu: 10 g HgCl<sub>2</sub>, 20 cm<sup>3</sup> HCl (g = 1.12), 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O.

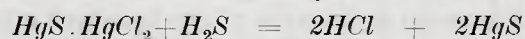
<sup>5)</sup> Stahl u. Eisen 47, 631. (1927).

zamiast tkaniny jedwabnej, zastosowali papier żelatynowy, napojony roztworem chlorku rtęciowego, zakwaszonym kwasem solnym.

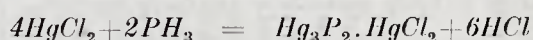
M. Niessner<sup>1)</sup> słusznie zwraca uwagę na fakt, że w sposobie tym kryje się błąd, polegający na tem, że w razie małych ilości siarkowodoru, wobec dużych stosunkowo ilości sublimatu, mogą tworzyć się sole sulfonowe barwy białej, w miejsce czarnego siarczku rtęciowego. Istotnie, wobec nadmiaru chlorku rtęciowego i małej ilości siarkowodoru tworzą się połączenia sprzężone chlorosiareczków w myśl równań:



Dopiero w ciągu dalszego przepuszczania przez roztwór siarkowodoru osad biały zaczyna żółknąć i w miarę nasycenia roztworu siarkowodorem brudnieje, aż wreszcie czernieje. Zachodzi mianowicie następująca reakcja:



Co się tyczy fosforowodoru, to od działania tego gazu na roztwór chlorku rtęciowego powstaje żółte połączenie fosforu rtęci z chlorkiem rtęci<sup>2)</sup>. Reakcję tę możnaby przedstawić następującym równaniem:



Przy zastosowaniu więc chlorku rtęciowego do wykazania siareczków w stali, nie wolno zapominać o tem, że ilość wywiązanego z siareczków w stali siarkowodoru jest znikomą małą i że reakcja odbywa się tylko na powierzchni zetknięcia się stali z papierem lub tkaniną. Zachodzi zatem obawa, że często ilość wywiązanego siarkowodoru nie wystarczy do ostatecznego i całkowitego rozkładu utworzonych w pierwszej chwili chlorosiareczków i utworzenia czarnego siarczku rtęciowego, jak oczekują twórcy tego sposobu. W miejscach o dużej zawartości siarki otrzymamy osady czarne, w innych natomiast, o mniejszej zawartości siareczków, dostaniemy tylko osady żółte, a jeszcze w innych miejscach dojdzie tylko do utworzenia osadów białych, nie dających się wogóle zauważyć<sup>3)</sup>. Royen

<sup>1)</sup> Archiv f. Eisenhüttenv. 3. 157 — (1929 - 30). Stahl u. Eisen 1378. (1929).

<sup>2)</sup> A nie fosforek rtęci, jak mylnie podają twórcy tego sposobu.

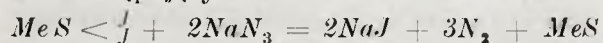
<sup>3)</sup> Por. rys. 3, 6, 9.



i Ammermann podając odbitki różnych przedmiotów stalowych popelniają ten błąd, że z góry przesadzają, iż miejsca czarne na odbitkach odpowiadają siarczkom, a miejsca żółte fosforkom.

Sposób zarówno podany przez Heyna i Bauera, jak również ulepszony przez Royena i Ammermanna, doprowadzić może do wręcz mylnych orzeczeń. Podczas gdy w sposobie Baumanna otrzymujemy obrazy, wykazujące większą zawartość siarczków, aniżeli w rzeczywistości zawarte są w stali, to sposób sublimatowy prowadzi do drugiej ostateczności, wykazując o wiele mniej siarczków, aniżeli jest w badanym szlifie<sup>1)</sup>.

Jak wyżej zaznaczyłam, zarzuty przeciwko sposobowi Royena i Ammermanna podniósł już M. Niessner.<sup>2)</sup> Aby uniknąć w oznaczeniu błędów, spowodowanych wytworzeniem się żółtych osadów zamiast czarnych, podobnych do osadów, spowodowanych działaniem fosforowodoru, Niessner proponuje zastosowanie reakcji, którą wykrył Feigla<sup>3)</sup> na rozpoznanie siarczków. Według Feigla mianowicie siarczki zarówno rozpuszczalne jak i nierozpuszczalne w zetknięciu z roztworem wodnym, zawierającym azotek sodowy i jod, wywiązują z takiego roztworu azot. Siarczek metalu odgrywa tu rolę katalizatora. Reakcja przebiega w sposób następujący:



Zastosowanie tej reakcji przez Niessnera do odróżnienia siarczków od fosforków na odbite, sporządzonej sposobem Royena i Ammermanna polega na tem że kroplę roztworu Feigla<sup>4)</sup> kładzie się

<sup>1)</sup> Fakt ten należy podkreślić tem więcej, że w jednym z najnowszych wydawnictw z zakresu technologii żelaza p. t. „Werkstoffhandbuch Stahl und Eisen” wydanem przez „Verein deutscher Eisenhüttenleute”, Düsseldorf, Verlag Stahleisen m. b. H. 1927, rozdział V, 11, str. 8-9, znaleźć można opis sposobu makroskopowego oznaczania siarczków w stali, z którego wynika, że sposób podany przez Royena i Ammermanna jest jedynym sposobem, pozwalającym na jednoznaczne wykazanie wydzielenia siarczków w stali.

<sup>2)</sup> Archiv f. Eisenhüttenv. 3, 157-71, (1929-30); Stahl. u. Eisen 1378, (1929).

<sup>3)</sup> Z. anal. Chem. 61, 454, (1922).

<sup>4)</sup> 100 cm<sup>3</sup> n/10 roztworu jodu w jodku potasowym, (12,69 g jodu + 20 g KJ w 1000 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O) 1,3 g NaN<sub>3</sub>.

na to miejsce na odbite, o którym niewiadomo, czy pochodzi od siarkowodoru czy od fosforowodoru. Powstawanie banieczek azotu, widocznych okiem nieuzbrojonym, ma świadczyć o obecności w danym miejscu siarczków. Odnośne próby, wykonane przez Niessnera na kawałkach stali z samą siarką, albo z samym fosforem, odnoszą się do stosunkowo dużych powierzchni o składzie jednostajnym. Zastosowanie jednak tej reakcji w praktyce metalograficznej mojem zdaniem zupełnie zawodzi. W przedmiotach badanych na zawartość siarki zarówno skupienia siarczków jak i fosforków występują w postaci gniazd i inkluzyj o tak małych wymiarach, że na odbite są widoczne jako drobne punkciki. Powstające działaniem roztworu Feigla bańki azotu powiększają się momentalnie i przekraczają swymi rozmiarami znacznie poszczególne punkciki siarczkowe na odbite, tak że w wypadku, gdy w badanym przedmiocie inkluzje siarczków i fosforków są ze sobą pomieszane, niema wogóle mowy o odróżnieniu od siebie tych substancyj, na zasadzie li tylko obserwacji tworzących się w danym miejscu baniek gazu. Sposób podany przez Niessnera na odróżnienie siarczków od fosforków, uzasadniony teoretycznie, w praktyce metalograficznej jest zupełnie bez znaczenia.

#### Opis nowego sposobu.

Dochodzimy ostatecznie do wniosku, że niema dotychczas w metalografii postępowania, którem w sposób zupełnie pewny można wykazać rozmieszczenie zanieczyszczeń siarczków w stali.

Fakt ten skłonił mię do zajęcia się tą kwestją i poszukania sposobu, który pozwalałby na zupełnie jednoznaczne stwierdzenie siarczków w stali. Wykonane przezemnie badania w tym kierunku doprowadziły ostatecznie do wyników konkretnych.

Jak widzieliśmy, dotychczasowe sposoby megaskopowego oznaczania siarczków w stali, miały głównie tę wadę, że jako substancje, służące do impregnowania materiału, na którym miała powstać odbitka, użyto takich soli, które dają barwne osady zarówno z siarkowodorem jak i z fosforowodorem. W opracowaniu nowego sposobu oznaczania siarczków w stali poszukiwałam takiej substancji, która miała się odznaczać wielką czułością reakcyjną

wobec siarkowodoru, dając osady łatwo rzucające się w oczy, a więc najlepiej czarne, a która z fosforowodorem nie dawałaby wogóle osadów, albo osady bezbarwne. W poszukiwaniach moich brałam pod uwagę wszystkie sole metali, tworzących z siarkowodorem czarne osady, nierozkładające się pod wpływem rozcieńczonych kwasów mineralnych. Zachowanie się tych soli względem fosforowodoru jest różne i nie zawsze całkowicie wyjaśnione chemicznie.

W grupie katjonów, tworzących z siarkowodorem połączenia barwy czarnej, nierozkładające się rozcieńczonymi kwasami, dwa pierwiastki zwracają uwagę swoim zachowaniem się wobec fosforowodoru, mianowicie *m i e d z i o l o w*.

Co się tyczy zachowania się roztworów soli *m i e d z i* wobec fosforowodoru gazowego, to znajdujemy w piśmiennictwie odnośnem różne, często niezgodne z sobą dane. Ważny jest jednak fakt, zaobserwowany przez *R o s e g o*<sup>1)</sup>, że sole miedzi o wiele trudniej reagują z fosforowodorem, aniżeli roztwory soli srebra. Dopiero po półgodzinnem przepuszczaniu przez roztwór wodny siarczanu miedzi fosforowodoru gazowego, otrzymał *R o s e* osad czarny.

Jeszcze bardziej od soli miedzi, odporne na działanie fosforowodoru, są sole *o l o w i u*. Jak stwierdził *R o s e*, z roztworu octanu ołowiowego, dopiero po dwugodzinnem, bezustannem przepuszczaniu przez roztwór gazowego fosforowodoru, powstawał brunatny osad fosforu ołowiowego.

To zachowanie się soli ołowiu wobec fosforowodoru, oraz fakt, że sole te jednocześnie bardzo łatwo reagują z siarkowodorem, dając osady wybitnie czarne, nieroztworzalne w rozcieńczonych kwasach mineralnych, nasunęło mi myśl, aby soli ołowiu właśnie użyć jako środka do megaskopowego wykazania siarczków w stali. Wykonane doświadczenia w tym kierunku powiodły się bardzo dobrze i doprowadziły mnie wreszcie do ustalenia najkorzystniejszych warunków w stosowaniu tego sposobu.

Po wielu próbach jako materiał do otrzymania odbitek siarczkowych okazał się najbardziej odpowiedni papier celoidynowy<sup>2)</sup> zawierający zawieszinę siarczanu ołowiowego. Papier taki

łatwo można sporządzić samemu, z papieru fotograficznego, celoidynowego, usuwając sole srebra tiosiarczanem sodowym. Po usunięciu soli srebrowych i starannem wypłukaniu wodą, wkładamy papier ten do dziesięcioprocentowego roztworu azotanu ołowiowego na pięć minut. Następnie papier wyjmujemy i zanurzamy do dwuprocentowego roztworu kwasu siarkowego na dwie minuty. Działaniem kwasu siarkowego powstaje w emulsji kolodjonowej biały nierozpuszczalny siarczan ołowiu. Po oplukaniu papieru strumieniem wody, powierzchnię wycieramy kawałkiem waty, aby usunąć przylegającą do niej osad siarczanu ołowiu.

Tak spreparowany, jeszcze wilgotny papier ołowiaowy, wkładamy przed użyciem na przeciąg jednej minuty do pięcioprocentowego roztworu kwasu siarkowego i przykładamy do papieru wyszlifowaną (papierem karborundowym 4/0) i odtluszczoną powierzchnię badanego przedmiotu. Po upływie pięciu minut odbitka jest gotowa. Pluczemy ją starannie i suszymy na szkle.

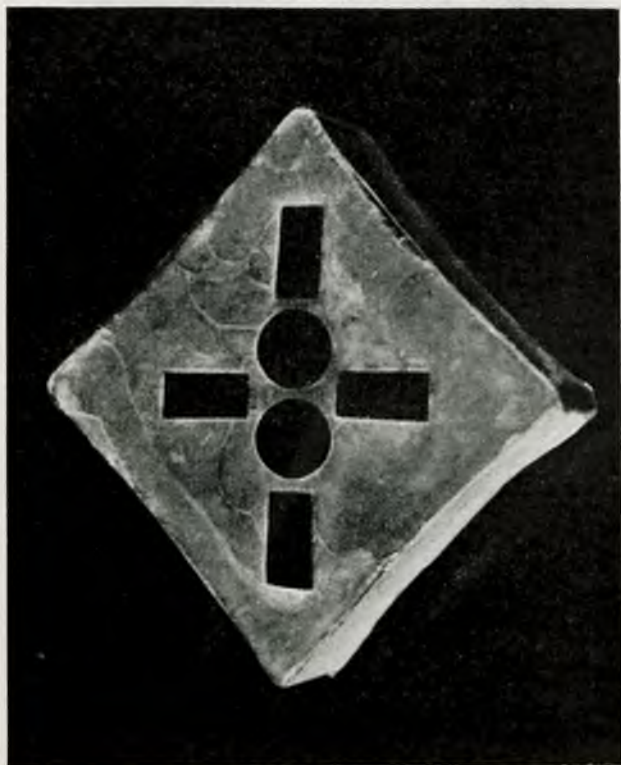
Aby dać dowód na to, że na tak spreparowanym papierze otrzymujemy istotnie tylko obrazy miejsc, zawierających siarczki i że miejsca wydzielające fosforowodor nie reagują wogóle, wykonałam przedewszystkiem odbitki substancyj, wywiązujących z rozcieńczonym kwasem siarkowym, albo tylko  $H_2S$ , albo tylko  $PH_3$ . Do tego celu użyłam kawałków kupnego siarczku żelaza, oraz kawałków fosforu cynku<sup>1)</sup>. Fosforek cynku wybrałam celowo, ponieważ działaniem rozcieńzonego kwasu siarkowego bardzo się łatwo rozkłada i wydziela gazowy fosforowodor. Kawalki siarczku żelaza o przekroju prostokątnym ułożyłam naokoło kawałków fosforu cynku o przekroju kołowym i umieściwszy wszystko w parafinie otrzymałam w ten sposób rodzaj pieczętki, która służyła

1) Fosforek cynku spreparowałam sama, ogrzewając mieszaninę dziewiętnastu gramów chemicznie czystego pyłku cynkowego z sześcioma gramami czerwonego fosforu w zamkniętym tyglu niklowym stopniowo, w pierw nad słabym płomieniem gazowym a w końcu w płomieniu dmuchawki. (Por. *L ü p k e*, *Z. physik. chem. Unterr.* **3**, 281, (1890). Z otrzymanej szarej masy fosforu cynku działaniem rozcieńczonych kwasów mineralnych bardzo łatwo wywodził się gazowy fosforowodor. (Por. też *L ü p k e loc. cit. i R e n a u l t*, *Ann. chim. phys.* (4), **9**, 162, (1866). *J o l i b o i s*, *Compt. rend.* 147, 801, (1908). *Chem. Ztg.* **37**, 73, (1913).

<sup>1)</sup> *Pogg. Ann.* **24**, 318, (1832).

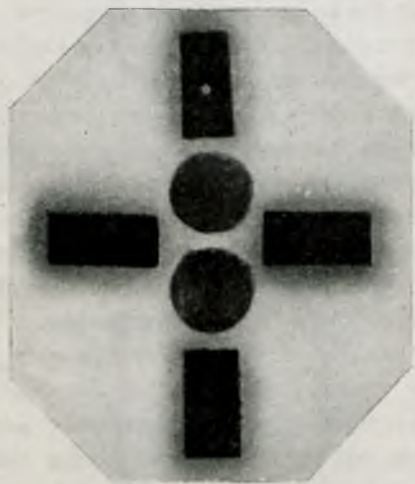
<sup>2)</sup> Papier żelatynowy nie nadaje się, ponieważ powłoka żelatynowa ulega bardzo łatwo zniszczeniu.

do wykonania odbitek. Fotografję tej pieczętki przedstawia rysunek 1.



Rysunek 1.

Pieczętką tą wykonałam przedewszystkiem odbitkę sposobem *B a u m a n n a* na papierze bromowo-srebrowym, aby wykazać działanie fosforowodoru na papier srebrowy. Rysunek 2. przedstawia tę odbitkę. Widzimy

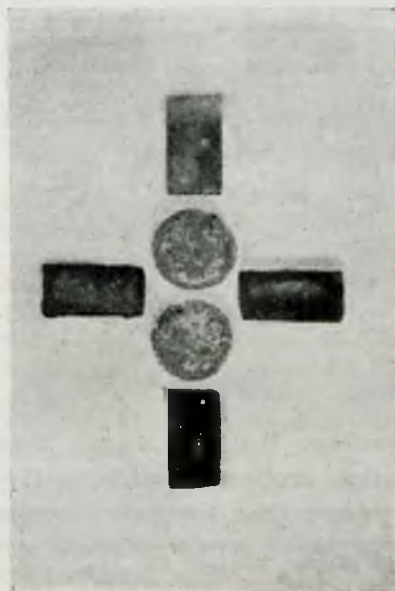


Rysunek 2.

na niej czarne prostokąty, odpowiadające kawałkom siarczku żelaza, oraz takiej samej

barwy płaszczyzny koliste, odpowiadające miejscem zetknięcia się papieru z kawałkami fosforu cynku.

Rysunek 3. przedstawia odbitkę pieczętki, wykonaną sposobem *R o y e n a i A m m e r m a n n a*. Widzimy również, że i na odbitce, sporządzonej tym sposobem, widoczne są zarówno miejsca wywiązujące siarkowodór (prostokąty), jak i fosforowodór (kola). Ponadto miejsca pochodzące od działania siarkowodoru są po większej części jasnożółte.



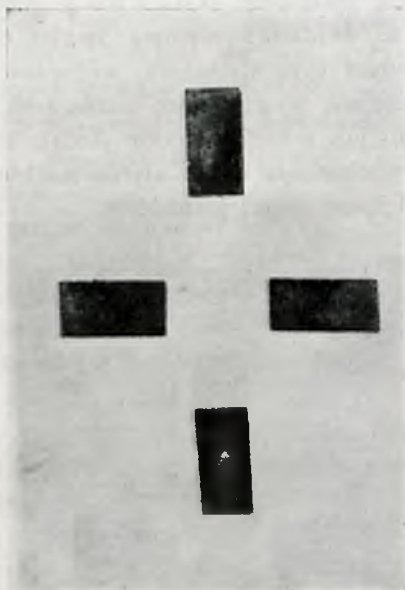
Rysunek 3.

Rysunek 4 wreszcie przedstawia odbitkę, zrobioną moim sposobem, na papierze celoidynowym, zawierającym zawieszinę siarczynu ołowianego. Widzimy najwyraźniej, że tylko miejsca, odpowiadające siarczku żelaza, są widoczne na odbitce. Z miejsc zawierających fosforek niema ani śladu.

Należy przytem wziąć pod uwagę, że do doświadczenia użyto fosforu cynku  $Zn_3P_2$ , który nadzwyczaj łatwo działaniem rozcieńczonych kwasów mineralnych wydziela gazowy fosforowodór. Miejsca pochodzące od działania siarkowodoru są na odbitce bardzo wyraźne i w całości czarne.

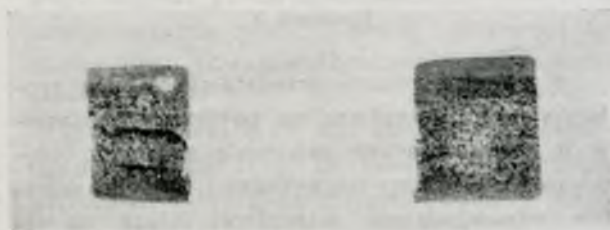
W końcu podaję jeszcze odbitki przedmiotów stalowych wykonanych trzema różnymi sposobami, mianowicie sposobem *B a u m a n n a*, *R o y e n a i A m m e r m a n n a*, oraz moim sposobem.

Rysunek 5, 6 i 7 są to odbitki kawałka blachy kotłowej z otworem tłoczonym na nit. Rysunek 5 przedstawia odbitkę tego przedmiotu wyko-

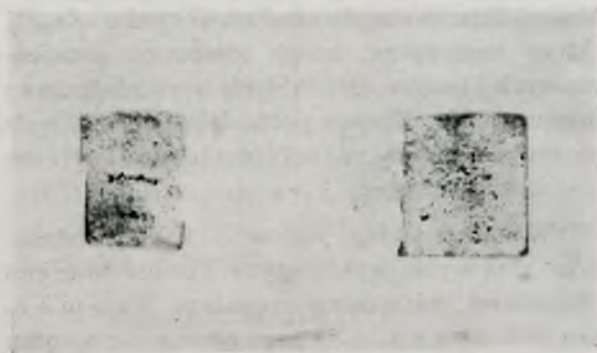


Rysunek 4.

naną sposobem B a u m a n n a. Rysunek 6 jest odbitką, zrobioną sposobem R o y e n a i A m m e r m a n n a, rysunek 7 wreszcie jest odbitką siarczkową, zrobioną moim sposobem.



Rysunek 5.



Rysunek 6.



Rysunek 7.

Dalej podaję odbitki kawałka przekrojonej wzdłuż rury żelaznej. Rysunek 8 (sposobem B a u m a n n a). Rysunek 9 (sposobem R o y e n a i A m m e r m a n n a, rysunek 10 (moim sposobem).



Rysunek 8.



Rysunek 9.



Rysunek 10.

Z porównania rysunków ze sobą widzimy, że odbitki, wykonane sposobem Baumanna, wskutek obecności fosforów, wykazują o wiele więcej ciemnych plam, aniżeli odbitki zrobione sposobem moim.

Odbitki natomiast według Royena i Ammermanna dają obraz złożony z jasno żółtych plam. Według autorów tego sposobu doszlibyśmy więc do zupełnie błędnej djagnozy, jakoby w badanym materiale nie było prawie wogóle siarczków.

Obrazy tymczasem, otrzymane moim sposobem, jak widzimy z rysunków są bardzo wyraźne i jak udowadniają próby z pieczętką, dają w sposób zupełnie jednoznaczny pojęcie o rozmieszczeniu siarczków w stali, nie wykazując przytem w żadnym wypadku zanieczyszczeń fosforowych.

#### STRESZCZENIE.

W rozprawie niniejszej omówiłam krytycznie wszystkie dotychczas w metalografii znane megaskopowe sposoby oznaczania wydzielen siarczkowych w żelazie technicznym. Wykazałam, że nie ma dotychczas sposobu pewnego, który pozwoliłby na zupełne jednoznaczne stwierdzenie tych zanieczyszczeń w żelazie, że sposoby te prowadzą do wręcz mylnych orzeczeń.

W dalszym ciągu podaję opis nowego opracowanego przezemnie postępowania, które pozwala na zupełnie pewne stwierdzenie rozmieszczenia siarczków w stali w sposób bardzo czuły i wyraźny, w obecności nawet największych ilości fosforów w stali. Sposób ten polega na tem, że do otrzymania odbitek używa się papieru celoidynowego z zawiesiną siarczanu ołowiawego. Papier taki preparuje się ze zwykłego celoidynowego papieru fotograficznego, przez usunięcie roztworem tiosiarczanu sodowego warstwy soli srebrowej i dobre wypłukanie wodą. Przez kolejne zanurzenie takiego papieru wpraw w roztworze azotanu ołowiu, a następnie do roztworu rozcieńczonego kwasu siarkowego tworzy się w warstwie kolodjonowej papieru, zawiesina siarczanu ołowiu. Po wypłukaniu w wodzie zanurzamy papier ten do pięcioprocentowego kwasu siarkowego, a następnie kładziemy nań wyszlifowaną (papierem karborundowym 4/0) i odtłuszczoną powierzchnię badanego przedmiotu stalowego na przeciąg pięciu minut. Po upływie tego czasu odbitka jest

gotowa. Na kawałkach siarczku żelaza i fosforu cynku udowodniłam, że miejsca wywiązujące fosforowodór na odbitce nie pozostawiają ani śladu, nawet przy największej koncentracji i po najdłuższym czasie działania podczas gdy miejsca z zawartością siarczków w sposobie tym dają się stwierdzić w sposób bardzo czuły i wyraźny.

Na tem miejscu pozwolę sobie złożyć gorące podziękowanie za pozwolenie wykonania powyższego badania w Zakładzie Krystalograficznym Uniwersytetu Jana Kazimierza Kierownikowi tego zakładu, Profesorowi Dr. Z. Weybergowi oraz Dr. inż. W. Wrazejowi b. Zast. Prof. Politechniki Lwowskiej, za łaskawe dostarczenie mi do badań okazów żelaza technicznego i stali.

Spis piśmiennictwa odnoszącego się do sprawy metalograficznego oznaczania wydzielen siarczków w stali.

- 1) E. Heyn, Stahl u. Eisen **26**, 8, (1906).
- 2) R. Baumann, Metallurgie **3**, 416, (1906).
- 3) E. Heyn, Metallurgie **3**, 579, (1906).
- 4) E. Heyn, Stahl u. Eisen, **30**, 243, (1910).
- 5) E. Heyn u. O. Bauer, Metallographie I., wyd. II. 1920. Sammlung Götschen nakl. Walter de Gruyter & Co, Berlin-Lipsk.
- 6) P. Oberhoffer u. A. Knipping, „Untersuchungen über die Baumannsche Schwefelprobe und Beiträge zur Kenntnis des Verhaltens von Phosphor im Eisen“, Stahl u. Eisen **41**, 253, (1921).
- 7) H. J. van Royen u. E. Ammermann „Verfahren zum Nachweis von Schwefel in Stahlschliffen“, Stahl, u. Eisen **47**, 631 (1927).
- 8) Soji Maeda, Japan Steel Works, „A process for obtaining a clear sulfur print“, Iron Steel **14**, 705, (1928); Chem. Abstr. **23**, 1856, (1929); Stahl u. Eisen 967, (1929).
- 9) M. Niessner, „Die Erkennung von Schwefelreicherungen neben Phosphoreicherungen mit Hilfe des Sulfidnachweises nach F. Feigl“ Arch. Eisenhüttenv. **3**, 157, (1929—30); Stahl u. Eisen 1378, (1929).
- 10) P. Sacharoff u. Ph. Rybinsky, „Zur Frage über den Nachweis von Schwefel in Stahl“, Stahl, u. Eisen 1587, (1930).

#### ZUSAMMENFASSUNG.

Über ein neues Abdruckverfahren zum makroskopischen Nachweis von Sulfidreicherungen in Stahl.

Die Verfasserin hat die bisher bekannten Schwefelabdruckverfahren einer kritischen Besprechung unterzogen. Es wird gezeigt, dass weder das, als Baumann-Verfahren bekannte Silberbromidverfahren, noch das von Heyn und Bauer, beziehungsweise von H. J. Royen und E. Ammermann, angegebene Quecksilberchlorid-Verfahren zu einwandfreien Ergebnissen führen,

da im Bromsilber-Verfahren die Gefahr besteht, dass neben den Sulfideinschlüssen auch Phosphidanreicherungen im Stahl mit angezeigt werden während das Quecksilberchlorid-Verfahren ausserdem noch dadurch zu irrümlichen Deutungen führt, dass viel weniger Sulfideinschlüsse angezeigt werden, als in Wirklichkeit im Eisen vorhanden sind. Weiter wird auch die von M. N i e s s n e r vorgeschlagene Reaktion mittels einer Jod-Natriumazidlösung erörtert und dargetan, dass sie keine praktische Bedeutung für die Unterscheidung zwischen Sulfid- und Phosphoreinschlüssen hat.

Die Verfasserin beschreibt in der Folge ein neues Abdruckverfahren, das auf der Eigenschaft der Bleisalze begründet ist, mit Schwefelwasserstoff ungemein leicht schwarzes Bleisulfid zu bilden, während Phosphorwasserstoff auf Bleisalze praktisch keine Einwirkung zeigt.

Eine Reihe von Versuchen führt endlich die Verfasserin zur Angabe des folgenden Verfahrens: Zur Herstellung des Schwefelabdruckes wird ein Bleisulfat enthaltendes Celloidinpapier verwendet. Das Papier wird aus gewöhnlichem photographischen Celloidinpapier hergestellt, das durch Ausfrieren von den Silbersalzen befreit und nachher sorgfältig mit Wasser ausgewaschen wird. Zwecks Herstellung einer Bleisulfatschicht wird das Papier auf fünf Minuten in eine zehnpromcentige Bleinitratlösung und hierauf auf zwei Minuten in eine zweipromcentige Schwefelsäurelösung getaucht. Das Papier wird nun im Wasserstrom gewässert und mit einem Wattebausch das an der Oberfläche haftende Bleisulfat abgewischt. Das auf diese Weise hergestellte Bleisulfatpapier wird noch nass auf eine Minute in fünfpromcentige Schwefelsäure gelegt und hierauf wird auf dieses Papier die angeschliffene (bis zum Papier 4/0) und entfettete Fläche, des zu untersuchenden Materials, angedrückt. Nach Ablauf von fünf Minuten wird der Schliff abgenommen und das Papier gewässert. Ein auf diese Weise hergestellter Abdruck

zeigt sehr scharf auch die kleinsten Sulfideinschlüsse im Eisen, während Phosphideinschlüsse auf das Papier überhaupt nicht einwirken, auch dann nicht, wenn sie in beliebig grosser Menge vorhanden sind.

Versuche, die mit Eisensulfid- und Zinkphosphidstücken ausgeführt wurden, begründen die Brauchbarkeit der beschriebenen Methode, sowie die Vorteile, die sie vor den anderen bisher bekannten Abdruckverfahren besitzt. Fig. 1. (im polnischen Text) ist ein Photogramm der beim Versuch verwendeten Zusammenstellung von Eisensulfid- und Zinkphosphidstücken in Paraffin. Fig. 2. stellt einen Bromsilber-Abdruck dieser Zusammenstellung nach B a u m a n n vor. Die schwarzen Rechtecke entsprechen den Sulfidstücken, während die schwarzen Kreisflächen den Phosphidstücken entsprechen. Fig. 3. ist ein Quecksilberchlorid-Abdruck derselben Zusammenstellung, nach R o y e n und A m m e r m a n n. Auch hier ist die Einwirkung sowohl von Schwefelwasserstoff wie auch von Phosphorwasserstoff auf das Quecksilberchlorid-Papier ersichtlich. Die Sulfidstellen sind grösstenteils gelb gefärbt. Fig. 4. endlich zeigt einen Abdruck der erwähnten Zusammenstellung, nach dem Verfahren der Verfasserin auf B l e i s u l f a t - P a p i e r hergestellt. Aus dem Bilde ist ersichtlich, dass nur Sulfide einen sehr deutlichen schwarzen Abdruck geben, während die Stellen, auf welche Phosphorwasserstoff einwirkte, vollkommen unverändert geblieben sind.

Fig. 5, 6, 7, 8, 9 und 10 stellen Schwefelabdrücke von Stahlschliffen, nach drei verschiedenen Verfahren, dar. Im Vergleiche zu den Abdrücken nach dem neuen Verfahren (Fig. 7 u. 10), zeigen die Abdrücke nach B a u m a n n (Fig. 5 u. 8.) einen zu hohen, und die Abdrücke nach R o y e n und A m m e r m a n n (Fig. 6. u. 9.) einen viel zu niedrigen Schwefelgehalt in den untersuchten Stahlschliffen an.

Kristallographisches Institut  
der Johann-Casimir-Universität in  
L. w ó w (Polen)

## Sposób kalorymetryczny oznaczania etylenu, propylenu i butylenu w mieszaninie gazowej

Méthode calorimétrique du dosage de l'éthylène, du propylène et du butylène dans des mélanges gazeux

Józef DUBOIS

Nadeszło 30 kwietnia 1931

Rozdzielenie ilościowe węglowodorów nienasyconych (etylenu, propylenu i butylenu) napotyka w analizie gazowej na wielkie trudności. Zazwyczaj oznaczamy sumę węglowodorów nienasyconych, nie rozdzielając ich na poszczególne składniki. Jest to zupełnie wystarczające, gdy mamy do czynienia z gazem świetlnym, gdyż ten ostatni jest ubogi w węglowodory nienasycone. W gazach otrzymany w temperaturach średnio-wyso-

kich (w 600<sup>o</sup>—700<sup>o</sup>), naprzykład w gazie olejowym, zawartość węglowodorów nienasyconych jest znaczna i w skład tych węglowodorów wchodzi etylen, propylen i butylen, możliwie również niewielkie ilości cięższych homologów etylenu, których jednakże za pomocą poniższej metody oznaczyć oddzielnie nie jesteśmy w stanie. Przy analizie więc podobnego gazu możność łatwego rozdzielenia mieszaniny homologów etylenu na poszcze-

gólne składniki nabiera wielkiej wagi. Nie jest dla nas obojętną dokładność z jaką możemy oznaczyć owe składniki, z konieczności jednakże pogodzić się musimy i z mniej dokładnymi pomiarami. Zazwyczaj operujemy z niezbyt wielkimi ilościami gazu, lub nie posiadamy stosownej aparatury, albo nie rozporządzamy znaczną ilością czasu i wskutek którejkolwiek z powyższych przyczyn oznaczenie poszczególnych węglowodorów nienasyconych staje się niemożliwością.

Opracowaliśmy metodę, która daje nam możność względnie łatwego oznaczenia w mieszaninie gazowej oddzielnie: etylenu, propylenu i butylenu. Niezbędnymi przyrządami są: kalorymetr gazowy „Union”, biureta Buntego, oraz pipeta Hempła do kwasu siarkowego dymiącego.

Początkowo rozpatrzmy dotychczas istniejące metody oznaczania i rozdzielania mieszaniny węglowodorów nienasyconych.

Sumarycznie oznaczamy węglowodory nienasycone, pochłaniając je w dymiącym  $H_2SO_4$  (w piecu Otta lub Hempła), lub też za pomocą wody bromowej w biurecie Buntego. W jednym i w drugim wypadku nie mamy możności rozdzielania poszczególnych składników. Wszystkie węglowodory etylenowe zostają razem usunięte z gazu badanego. Istnieją również metody pozwalające oznaczyć wobec etylenu samę homologów etylenu (propylen, butylen i inne). Metody te polegają na pochłanianiu homologów etylenu za pomocą kwasu siarkowego o określonym stężeniu. Lebeau i Damien<sup>1)</sup> stosują w tym celu 84%  $H_2SO_4$  (66 Bé). Powyższy kwas usuwa całkowicie propylen i butylen, nie atakuje natomiast etylenu. Tropsch i Philippovich<sup>2)</sup> dochodzą do wniosku, że najbardziej wskazanym dla tych celów jest 87%  $H_2SO_4$ . Przy niezbyt wielkim stężeniu etylenu w gazie badanym, propylen i butylen zostają zaabsorbowane w ciągu 10 min, etylen w tych warunkach zostaje nienaruszony. Gdy jednak stężenie etylenu w gazie jest znaczne, częściowo zostaje zaabsorbowany i etylen. Badania B. Missali<sup>3)</sup>

wykazały, że, przy zawartości w gazie badanym około 20% etylenu, po 10 min trwającej absorpcji zaczyna się powolne pochłanianie etylenu.

Metody powyżej podane nie dają nam jednakże możności rozdzielania węglowodorów nienasyconych na poszczególne składniki: etylen, propylen i butylen. Obecnie rozpatrzmy metody dotyczące właśnie rozdzielania węglowodorów nienasyconych.

Sinnatt i Slater<sup>1)</sup> przepuszczają badany gaz przez brom i otrzymane bromki poddają rozdystylowaniu. Metoda Wollersa<sup>2)</sup> polega na „kondensacyjnym” oznaczaniu węglowodorów nienasyconych. Z jednej porcji badanego gazu usuwamy węglowodory nienasycone przez bromowanie i w pozostałości sposobem „kondensacyjnym” oznaczamy zawartość etanu, propanu i butanu. Drugą porcję, w mieszaninie z wodorem, przepuszczamy nad czernią platynową i znajdujące się w gazie węglowodory nienasycone redukujemy do nasyconych: etanu, propanu oraz butanu. Następnie metodą „kondensacyjną” ponownie oznaczamy zawartość etanu, propanu i butanu w gazie. Z otrzymanych w jednym i w drugim wypadku liczb obliczamy zawartość etylenu propylenu i butylenu. Sposób „kondensacyjny” polega na stosowaniu łaźni oziębiających o różnych temperaturach (frakcja I — od 180° do —190°, frakcja II — od —115° do —180°, frakcja III — temperatura pokojowa). Podane wyżej metody dają raczej orientacyjne dane, wymagają przytem znacznych ilości gazu. O ile rozporządzamy niewielkimi ilościami gazu badanego nie jesteśmy w możności nawet w przybliżeniu oznaczyć oddzielnie zawartości etylenu, propylenu i butylenu. Metoda kalometryczna, którą poniżej podamy stara się rozwiązać dane zagadnienie na drodze pomiarów termicznych. Można jej zarzucić, że zużywa dość sporo czasu, jest względnie kłopotliwa i może nie nazbyt dokładna. Nie ustępuje ona jednakże co do dokładności powyżej podanym metodom, posiada zaś tę wielką wyższość, że wymaga niewielkiej ilości gazu badanego i zużywa znacznie mniej czasu, niż dotychczas znane metody.

<sup>1)</sup> Compt. rend. **156**, 798 (1913).

<sup>2)</sup> Brennstoff-Chem. **4** 147 (1923).

<sup>3)</sup> Zakład Techn. Ogóln. Org. Politechniki Warszawskiej (1923).

<sup>1)</sup> J. Gasbel. **63**, 354, (1920).

<sup>2)</sup> Stahl. u. Eisen. **42**, 1449, (1922).

## OPIS METODY KALORYMETRYCZNEJ.

Metodę naszą oparliśmy na spalaniach kalorymetrycznych poszczególnych próbek gazu, oraz na pochłaniania homologów etylenu w 87%  $H_2SO_4$  (Tropsch i Philippovich). Zasadnicza myśl naszej metody polega na rozwiązaniu trzech równań kalorymetrycznych o trzech niewiadomych, odpowiadających ilościom etylenu, propylenu i butylenu w badanym gazie. Dokładność oznaczeń całkowicie zależy od dokładności pomiarów kalorymetrycznych i metody pochłaniania homologów etylenu w 87%  $H_2SO_4$ . Dokładność spalań w kalorymetrze „Union” podana jest w pracy autora: „Badania nad kalorymetrem „Union”<sup>1)</sup>. Dokładność ta zależy w znacznej mierze od wprawy eksperymentatora i ujednostajnienia warunków pomiarów. Spalania wykonywane przy sprzyjających warunkach dają wyniki, wahające się w granicach od 0% do 1—1,5%. Metoda Tropscha i Philippovicha była sprawdzana przez B. Missalę dla gazu olejowego, zawierającego około 20% etylenu i homologów. Stwierdzone zostało, że 87%  $H_2SO_4$  na zimno pochłania również i etylen, proces ostatni przebiega jednakże bardzo powoli i widocznie zaznacza się dopiero po 10 minutowym działaniu kwasu siarkowego na badany gaz. Możliwym jest, że w ciągu pierwszych 10 min absorpcji wraz z homologami pochłaniane zostają również niewielkie ilości etylenu. Zwracają na to uwagę Tropsch i Philippovich, stwierdza to również B. Missala. Według Missali błąd popełniony dochodzić może do 2—3%, licząc na węglowodory nienasycone; powyższy błąd wywołany został pochłonięciem przez kwas siarkowy niewielkiej ilości etylenu podczas absorpcji homologów. Sądząc z powyższych danych, dotyczących metod, na których opieramy naszą metodę, nie możemy liczyć na bardzo dokładne wyniki. Obecnie podajemy ogólny schemat metody, przez nas stosowanej.

Gaz badany zawiera  $X\%$  etylenu,  $Y\%$  propylenu i  $Z\%$  butylenu.

1) W kalorymetrze „Union” spalamy badany gaz i oznaczamy jego ciepło spalania =  $C_1 Kal$ .

2) Usuwamy w innej próbce gazu węglowodory nienasycone w dymiącym (20%)  $H_2SO_4$ ; oznaczyliśmy w gazie  $a\%$  węglowodórów nienasyconych (etylen, propylen, butylen), (pozostałość  $b\%$ ).

3) Pozostały gaz (po usunięciu węglowodórów nienasyconych) spalamy w kalorymetrze.

Ciepło spalania wynosi  $C' Kal$ ; przez  $C_2$  oznaczamy ciepło spalania węglowodórów nienasyconych:

$$\frac{a \cdot C_2}{100} + \frac{b \cdot C'}{100} = C_1, \text{ skąd } C_2 = 1/a (100 \cdot C_1 - bC')$$

4) Usuwamy z nowej próbki badanego gazu homologi etylenu za pomocą 87%  $H_2SO_4$ . Znajdujemy  $d\%$  propylenu + butylen; etylenu —  $(a-d)\%$ .

Obliczenia:

$$Y + Z = d; \quad X = a - d;$$

Skład badanego gazu jest następujący: węglowodórów nienasyconych  $(X + Y + Z)\%$ , oraz pozostałości  $(100 - (X + Y + Z)\%)$ . W mieszaninie samych węglowodórów nienasyconych (etylen + propylen + butylen = 100%) obliczamy zawartość:

$$\text{etylenu } \frac{X \cdot 100}{100 - (X + Y + Z)} \%$$

$$\text{propylenu } \frac{Y \cdot 100}{100 - (X + Y + Z)} \%$$

$$\text{butylenu } \frac{Z \cdot 100}{100 - (X + Y + Z)} \%$$

i podstawiając znalezione wartości dla  $X, Y$  i  $Z$  otrzymamy:

$$\text{etylenu } \frac{100 (a - d)}{a} \%$$

$$\text{propylenu } \frac{100 \cdot Y}{a} \%$$

$$\text{butylenu } \frac{100 (d - Y)}{a} \%$$

Dla danej mieszaniny mamy doświadczalnie znalezione i wyliczone ciepło spalania  $C_2$ . Ciepła spalania dla etylenu, propylenu i butylenu wzięte zostały z „Termochemji” W. Świetosławskiego i przeliczone na 1 l gazu: ciepło spal. 1 l etylenu wynosi 14818 kal mal.

„ propylenu „ 21894 „  
 „ butylenu „ 28913 „

Układamy równanie kalorymetryczne:

$$\frac{a-d}{a} \cdot 14818 + \frac{Y}{a} \cdot 21894 + \frac{d-Y}{a} \cdot 28913 = C_2$$

$$\text{skąd } Y = \frac{14092 \cdot d + a(14818 - C_2)}{7019} \%$$

$$Z = d - Y$$

$$X = a - (Z + Y)$$

<sup>1)</sup> Gaz i Woda 9. (1928).



W powyższy sposób obliczyć możemy zawartość etylenu, propylenu i butylenu w badanym gazie.

5) Jako sprawdzian dokładności wykonywanych pomiarów spalamy pozostałość gazu, po usunięciu z niego homologów etylenu w 87%  $H_2SO_4$ . Ciepło spalania wynosi  $C''$  Kal; gaz badany zawiera etylenu  $X\% = (a-d)\%$ , homologów etylenu  $(Y+Z)\% = d\%$  i pozostałości  $100 - (X+Y+Z)\% = (100 - a)\%$ .

Po usunięciu homologów etylenu ( $d\%$ ) pozostało gazu (wraz z etylenem)  $(100-d)\%$ .

Gaz ten zawierać będzie:

$$\text{etylenu } \frac{(a-d) \cdot 100}{100-d} \%$$

$$\text{i pozostałości } \frac{(100-a) \cdot 100}{100-d} \%$$

Oznaczając ciepło spalania 1 l etylenu przez  $Q$ , otrzymamy:

$$\frac{(a-d)}{100-d} \cdot Q + \frac{100-a}{100-d} \cdot C'' = C''$$

Obliczone z danego równania  $Q$  powinno wynosić 14818 Kal.

#### PRZYKŁAD

Doświadczenia wykonywane były z gazem olejowym, otrzymanym przez pirogenację oleju gazowego w około 650°. Gaz ten zawierał powyżej 30% węglowodorów nienasyconych. Przy spalaniach gazu w kalorymetrze „Union” stosowane były wszelkie ostrożności, zalecane w artykule autora (p.w.). Pochłanianie homologów etylenu wykonywane było w dwóch oddzielnych próbach. Pierwsza próba miała na celu ustalenie czasu pochłaniania homologów i ilości tych ostatnich. Gaz badany powoli wprowadzano z biurety miarowej do pipety z 87% kwasem siarkowym i z powrotem do biurety. Odczytywano objętość i ponownie gaz wprowadzano do pipety. Czas potrzebny na wprowadzenie gazu do pipety i ściągnięcie go z powrotem do pipety równy był 1 minucie. Absorbencję homologów etylenu wykonywano dłużej, niż tego wymagało całkowite usunięcie ich z gazu. Po pochłonięciu homologów stwierdzano bardzo powolną absorbencję etylenu (około 0,1  $cm^3$  w ciągu 1 min.). Od tej chwili uważano, że homolog etylenu zostały całkowicie pochłonięte. W wyżej podany sposób oznaczało się czas absorpcji propylenu i butylenu w kwasie siarkowym; z próby tej określano również procentową zawartość homologów etylenu w badany gazie. Następnie badany

gaz (druga próba) był wprowadzany do pipety z 87%  $H_2SO_4$  w sposób analogiczny do podanego i homolog etylenu pochłanianie były w ciągu oznaczonego uprzednio czasu. Po ukończeniu absorpcji odczytywana była objętość pochłoniętych węglowodorów i porównywana ze znalezioną w poprzednim oznaczeniu. Pozostały po absorpcji gaz zużyty zostawał do spalań w kalorymetrze „Union”.

1) Gaz badany udało się nam spalić dokładnie dopiero po zmieszaniu go z gazem piorunującym. Ciepło spalania oznaczono na 11059 Kal ( $C_1$ ).

2) Następnie usunięto dymiącym  $H_2SO_4$  (20%  $SO_3$ ) wszystkie węglowodory nienasycone. Otrzymano tych ostatnich 35,0% ( $a\%$ ); pozostało 65,0% ( $b$ ) gazu.

3) Pozostałość spalono w kalorymetrze, również z dodatkiem gazu piorunującego. Ciepło spalania wynosiło 6878 Kal ( $C'$ ).

Obliczamy ciepło spalania ( $C_2$ ) węglowodorów nienasyconych:  $C_2 = 18824$  Kal.

4) W innej próbie usunęliśmy homolog etylenu w 87%  $H_2SO_4$ . Pochłanianie propylenu i butylenu trwało 7 minut. Homologów określono łącznie 14,4% ( $d\%$ ). Wobec powyższego badany gaz zawiera 20,6% ( $a-d\%$ ) etylenu.

Z obliczeń wynika, że nasz gaz zawiera:

etylenu	20,6%
propylenu	8,9%
butylenu	5,5%

5) Oznaczyliśmy ciepło spalania pozostałości po pochłonięciu homologów etylenu. Wynosiło ono 8789 Kal ( $C''$ ).

Obliczone ciepło spalania etylenu wynosi 14820 Kal. Teoretycznie więc zgadza się z ciepłem spalania, zaczerpniętym z Termochemji.

Nie zawsze należy się spodziewać podobnej zgodności. Nawet w razie dużej zgodności otrzymanych wyników dla ciepła spalania etylenu z wynikami teoretycznymi, nie można bezwzględnie twierdzić o podobnej zgodności dla rzeczywistych ilości etylenu, propylenu i butylenu w badanym gazie. Błędy pomiarów kalometrycznych, metody oznaczania homologów etylenu, sumując się, dają w wyniku ostatecznym dość znaczny błąd, nie jest on jednakże większy, niż przy innych metodach. Powyższa metoda posiada nad innymi tę

wyższość, że wymaga tylko około 0,5 l gazu i znacznie mniej zużywa czasu, niż metoda „kondensacyjna” lub „bromowa”. Względna szybkość oznaczeń, oraz niewielka ilość gazu, potrzebnego do pomiarów przemawiają za stosowaniem metody kalorymetrycznej.

#### RÉSUMÉ.

1) L'auteur passe en revue les méthodes, employées pour doser l'éthylène, le propylène et le butylène dans des mélanges gazeux.

2) Principe de la méthode calorimétrique.

3) L'exactitude des mesures calorimétriques, ainsi que celle de la méthode de H. Tropsch et A. Philippovich lorsque le mélange est riche en éthylène.

4) La méthode calorimétrique consiste à déterminer la chaleur de combustion du gaz examiné

et celle du gaz restant après l'absorption des hydrocarbures non saturés et de déterminer la quantité générale des homologues de l'éthylène.

5) Le calcul permet de déterminer la teneur en éthylène, propylène et butylène du gaz examiné.

6) Pour contrôler l'exactitude des mesures effectuées on calcule la chaleur de combustion de l'éthylène pur.

7) Exemple: dosage de l'éthylène, du propylène et du butylène dans le gaz obtenu par la pyrolyse du pétrole brut.

8) Avantages de la méthode calorimétrique: rapidité relative du dosage et quantité insignifiante du gaz nécessaire pour effectuer les mesures.

Varsovie. Ecole Polytechnique.  
Laboratoire de Technologie  
Organique Générale.

## Ze Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej

Asociación des Ingénieurs-Chemistes de la République Polonaise

### OKRĘG POZNAŃSKO-POMORSKI.

**Zwyczajne Walne Zebranie** Związku Inżynierów-Chemików Okręgu Poznańsko - Pomorskiego odbyło się 12. 9. 1931 w Poznaniu przy udziale 23 członków.

Zebranie zajął prezes tymczasowego Zarządu, kol. inż. Hilezer, witając obecnych i dziękując kolegom pozamiejscowym za przybycie. Na wniosek kol. Hilezera powołano na przewodniczącego Zebrania kol. inż. Rogozińskiego i na sekretarza kol. inż. Ukrzyńskiego.

Sprawozdanie z Zebrania Organizacyjnego odczytała kol. inż. Wilkońska, poczem wywiązała się dyskusja nad trudnościami organizacyjnymi.

Sprawozdanie ustępującego tymczasowego Zarządu złożył kol. Hilezer, dając wyraz trosce o byt inżynierów-chemików polskich, którym w poważnej mierze odbierają chleb obcokrajowcy, częstokroć ludzie nawet bez zawodowego wykształcenia i o nie-wyraźnej przeszłości.

Kol. Hilezer postawił wniosek o zwrócenie uwagi władzom na nienormalne stosunki panujące w dziedzinie obsadzania stanowisk w przemyśle ludźmi niewykwalifikowanymi i o przeprowadzenie w tej sprawie ankiety z przemysłowcami oraz o przeprowadzenie rejestracji kwalifikacji zawodowych poszczególnych kolegów w całej Polsce, oraz wniosek wymiany pomiędzy Okręgami informacji co do wolnych posad.

Po podziękowaniu za pracę przy organizacji Okręgu udzielono absolutorjum ustępującemu Zarządowi, poczem przystąpiono do wyboru nowych władz Okręgu. W skład nowego Zarządu weszli: Prezes — inż. Bronisław Rogoziński, vice-prezes — inż. Tomasz Siber, sekretarz — inż. Zofja Wilkońska, skarbnik: inż. Józef

Rafiński, członkowie Zarządu: inż. Jerzy Marczewski, inż. Feliks Polak, inż. Michał Szniolis  
zastępcy — inż. Bogusław Nowicki, inż. Wincenty Ukrzyński,

Do Komisji Rewizyjnej wybrano: inż. Juljusza Hilezera, inż. Władysława Pańczyka, dr. Władysława Sobieckiego.

Do Sądu Koleżeńskiego: inż. Feliksa Pogorzelskiego, inż. Wojciecha Chylińskiego, inż. Stanisława Szukiewicza.

Po wyborze władz Okręgu przystąpili poszczególni koledzy do odczytania swych referatów i wniosków, które następnie poddano pod dyskusję i głosowanie. Wnioski brzmiały:

1. Walne Zebranie Związku Inżynierów-Chemików Okręgu Poznańsko-Pomorskiego wzywa Zarząd Okręgu, by:

1. Odnosił się bezwzględnie do Zarządu Głównego o podjęcie odpowiednich kroków u odnośnych władz, aby pozwolenia na pobyt w Polsce specjalistom-chemikom obcokrajowcom wydawane były tylko po uprzednim porozumieniu się z Zarządem Głównym wzgl. Okręgowym i po stwierdzeniu, że obsadzenie danej posady własną siłą krajową jest (dla braku fachowca) niemożliwym bez szkody dla odnośnej placówki przemysłowej.

2. By stwierdzono w porozumieniu z Zarządem Głównym względnie Okręgowym, czy przebywający obecnie w kraju specjaliści zagraniczni nie mogą być istotnie zastąpieni przez fachowców własnych i w danych wypadkach, by nie przedłużano tym cudzoziemcom pozwolenia na pobyt w Polsce, o ile pozwala na to interes danej placówki.

3. By zorganizowano na terenach wszystkich Okręgów Komisje pośrednictwa pracy, pracujące

w ścisłym porozumieniu z Zarządem Głównym i między sobą.

II-i wniosek brzmiał jak następuje:

Wzywa się władze Związku do kontynuowania akcji ochrony tytułu inżyniera dyplomowanego, ponieważ tem samem uniemożliwi się zabieranie placówek przeznaczonych dla chemików z wyższem wykształceniem przez siły nefachowe.

Wszystkie wnioski przeszły jednogłośnie.

Na zakończenie wywiązała się obszerna dyskusja nad różnemi zagadnieniami zawodowemi.

W celu bliższego kontaktu wyznaczono zebrania dyskusyjno-towarzyskie na pierwszą sobotę każdego miesiąca w sali cukierni „Warszawianka” (Poznań Al. Marcinkowskiego 8).

#### Spis członków okręgu Poznańsko-Pomorskiego<sup>1)</sup>.

- 1) Inż. Dütz-Brzezińska Józefa, Poznań, Dąbrowskiego 44.
- 2) Inż. Chyliński Wojciech, Poznań, Kochanowskiego 17.
- 3) Inż. Rolla-Dobiński Tadeusz, Poznań, Reja 2.
- 4) Inż. Dyldalewicz Jerzy, Poznań, Fabr. Chem. „Akwawit”.
- 5) Dr. Elżanowski Leon, Wronki. (Woj. Pozn.) S. A. „Lubań—Wronki”.
- 6) Inż. Ilnicka-Fleszarowa Romana, Chojnice, woj. Pomorskie.
- 7) Inż. Hilezer Juliusz, Poznań, Mazowiecka 60.
- 8) Inż. Kasprzycki Wincenty, Poznań, Podgórna 9.

<sup>1)</sup> Spis ten uzupełnimy w jednym z najbliższych numerów.

- 9) Dypl. chem.-techn. Prawdzic-Layman Leon, Poznań, Al. Szelałowska 5.
- 10) Inż. Łukomski Jan, Gniezno, Cukrownia.
- 11) Inż. Marczewski Jerzy, Chełmża (woj. Pomorskie) Gazownia.
- 12) Inż. Markiewicz Józef, Środa, woj. Poznańsk-Cukrownia.
- 13) Inż. Morski Władysław, Poznań, Górna Wilda 80.
- 14) Inż. Niewiadomski Henryk, Toruń, Lubięka 114.
- 15) Inż. Nowicki Bogusław, Poznań, Rybaki 18.
- 16) Inż. Pańczyk Władysław, Poznań, Komandor-ja 5.
- 17) Inż. Pogorzelski Feliks, Gniezno, Cukrownia.
- 18) Inż. Polak Feliks, Gniezno, Cukrownia.
- 19) Inż. Rafiński Józef, Poznań, Wały Zygmunta Augusta 1.
- 20) Inż. Rogoziński Bronisław, Poznań, Słowackiego 18.
- 21) Inż. Rożański Stanisław, Świecie n/Wisłą, woj. Pomorskie, Cukrownia.
- 22) Inż. Sibera Tomasz, Poznań, Św. Marcina 5 m. 10.
- 23) Inż. Smoleński Djonizy, Toruń 2, Centr. Szkoła Strzeln.
- 24) Dr. Sobiecki Władysław, Poznań, Szwajcarska 19.
- 25) Inż. Szniolis Michał, Luboń k/Poznania, S. A. „Lubań—Wronki”.
- 26) Inż. Szejda Rudolf, Inowrocław, Saliny Państw.
- 27) Inż. Ukrzycki Wincenty, Poznań, Marszałka Focha 47. I p.
- 28) Inż. Wilkońska Zofja, Poznań, Kochanowskiego 4 m. 3.
- 29) Inż. Wyżnikiewicz Jan, Bydgoszcz, Jagiellońska 39.

## Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour.

**Polski Komitet Normalizacyjny. Podkomisja Gazów Technicznych palnych** odbyła w dn. 12 b. m. posiedzenie, na którym ostatecznie uzgodniono sprzeciwy, dotyczące się projektu norm gazów technicznych palnych, ogłoszonych w ciągu 1930 r. w szeregu pism technicznych. — Sprzeciwy były bądź nadesłane do P. K. N., bądź zgłoszone ustnie na XII Zjeździe Gazowników i Wodociągowców w Drohobyczu w 1930r. Postanowienia Podkomisji zostały zaoprobowane przez następujących jej członków: prof. J. Zawadzkiego, dyr. Cz. Swierzewskiego, dyr. S. Torżewskiego, inż. J. Konopkę i inż. J. Krzyżkiewicza, przedstawiciela Chemicznego Instytutu Badawczego w Warszawie. Pozostali członkowie dyr. M. Seifert i dr. inż. A. Szulce byli nieobecni w Warszawie. — Projekt norm gazów w ostatecznej formie będzie wkrótce zgłoszony na plenum Komisji, poczem wydrukowany w Wiadomościach Polskiego Komitetu Normalizacyjnego.

**Podkomisja dla opracowania przepisów o wytwarzaniu przechowywaniu i używaniu acetylenu oraz o przechowywaniu karbidu**, odbyła w dn.

17. X. r. b. w gmachu Ministerstwa Przemysłu i Handlu czwarte z kolei posiedzenie przy współudziale przedstawicieli Stowarzyszenia Dozoru Kotłów z Warszawy, Poznania i Katowic, przedstawiciela Stowarzyszenia dla rozwoju spawania i cięcia metali w Polsce, przedstawicieli Ministerstw Przemysłu i Handlu—i Komunikacji, przedstawicieli fabryk: Państwowej Fabryki Związków Azotowych w Chorzowie i „Elektro” w Łaziskach Górnych, przedstawiciela Tow. „Perun” i Chemicznego Instytutu Badawczego. — Przedyskutowano projekt „Technicznych zasad budowy i ustawienia urządzeń acetylenowych”, omawiający konstrukcję wytwornic acetylenowych, zbiorniki i oczyszczanie gazu i urządzenia zabezpieczające. Największą różnicę zdań wywołało określenie maksymalnego ciśnienia, jakie można stosować wewnątrz wytwornicy acetylenowych ze względu na sprawność wytwornicy i bezpieczeństwo. Dalsze prace Podkomisji w toku.

inż. J. K.

**Synteza tlenu** uderzeniem cząsteczki  $\alpha$  o jądro atomu azotu została zaobserwowana przez W. D.

Harkins'a A. E. Schul'a. W komorze Wilsona zawierającej azot umieszczony  $ThO$  i  $ThC$  wysyłał cząsteczki  $\alpha$ . Dokonano 39.000 zdjęć fotograficznych po dwie do siebie pionowe. Średnio było na każdej po 10 torów cząsteczki, ogółem więc 390.000 śladów. Obrazy rzucano kolejno na ekran przy czym dwaj obserwatorzy lustrowali je kolejno. Wśród tej liczby zjawisk jednostkowych znaleziono dwa wypadki, gdzie tory świadczyły o zaszłej syntezie tlenu.

u. 783,31.

**Cukier z epoki trzeciorzędu** znalazł prof. Grüss w bursztynie, co prawda w mikroskopowych ilościach, przy okludowanych w tej kopalnej żywicy owadach. Pochodził on więc z miodu lub soków roślinnych spożytych przez owady przed utonięciem w cieczy żywicznej. Gdy badane kawałki bursztynu pochodziły z trzeciorzędu, cukier w nich zawarty zachował się od 60000 — 80000 lat. Tem niemniej ulegał jeszcze pleśni. Dwa rodzaje grzybków, jeden z nich dotąd nieznanymi (*cladosporium*) żywiły się tem przedwiekowym cukrem.

u. 35,39.

**Stewiozyd** jest związkiem cukru gronowego z inną (nieznaną) substancją, a więc zapewne glukozidem, wydobytem przez Bridel'a i Lavieille'a z rośliny znanej pod nazwą *stevia*. Związek ten odznacza się smakiem 300 razy bardziej słodkim niż cukier, chociaż sam składnik złożony z glukozą nie posiada prawie żadnego smaku.

**Wulkanizacja bez siarki lub jej związków** da się przeprowadzić podług U. S. Bureau of Standards zapomocą trójnitrobenzolu. Jest to ważne w wypadkach, kiedy otrzymany kauczuk ma być użyty w bezpośredniej bliskości srebra, miedzi lub rtęci, szczególnie więc do celów elektrotechnicznych, gdzie tworzenie się siareczków powyższych metali jest niepożądane. Również przyda się ta metoda do wyrobu gumy do wycierania, któreby nie czerniła srebrnych ołówków, noszonych z nią zwykle w kieszeni. Zaznaczyć jednak trzeba, że kauczuk wulkanizowany tym sposobem okazuje nieco mniejszy opór elektryczny, wystarczający jednak zupełnie do celów izolacji.

u. 746,31

**Aetox.** Jest to mieszanina bezwodnika węglowego i tlenu etylenu używana od r. 1929 także pod nazwą „T-gaz”. Dr. Th. Saling z krajowego „Zakładu higieny wody, gleby i powietrza” w Dahlem uważa (Z. Deinfektions - u. Gesundheitswesen z. 4 1931), że gaz ten zapowiada się jako dobry środek przeciw pluskwom w miejsce o wiele bardziej dla ludzi niebezpiecznego kwasu pruskiego. Można n. p. przy użyciu go stosować zagazowanie poszczególnych mieszkań lub nawet ich części podczas gdy przy użyciu  $HCN$  trzeba zawsze usuwać mieszkańców z całego budynku. Oczywiście i tutaj

ostrożność jest konieczna, aby uniknąć późniejszych okazujących się szkodliwych skutków dla organizmu ludzkiego. Działanie zabójcze na owady jest dobre. Także i w walce z t. zw. wolkami (krówkami), owadami które opadają ziarno w spichlerzach i których trudno się pozbyć<sup>1)</sup> oraz z innymi szkodnikami zapasów gaz ten okazał się bardzo przydatnym, jak również i przeciw wszom i molom.

u. 35,783

**Wybuchy pyłów** zdarzają się niejednokrotnie w młynach przerabiających substancje organiczne lub wogóle palne. U. S. Bureau of Agriculture propaguje dla zapobiegania temu przeprowadzanie pracy młynów w atmosferze bezwodnika węglowego i opracowuje metody oczyszczania gazów kominowych do tego celu.

u. 31,240.

**Osady lub błony metalowe** można otrzymać również z karbonilów metali przez działanie temi gazami na przedmioty ogrzane powyżej temperatury rozkładu karbonili (dla żelaza i niklu 150 — 170°). Dla celów przemysłowych metoda ta ważna jest przy powlekanii galwanicznym.

u. 35,843

**Cheaply Black** t. j. „tania czerń” jest to „sadz mineralna” czyli kopalna, którą wykrył R. Dittmar i której złoża eksploatuje Nordbayrische Farben u. Lackindustrie w Hof nad Sałą. Ma ona służyć do mieszanek gumowych w miejsce amerykańskiej sadzy, od której jest czterokrotnie tańsza. Wartość eksportowanej ze Stanów Zjednoczonych sadzy wynosiła w roku 1929: 8270837 dolarów.

u. 35,239.

**Fosforyzujące żywice sztuczne** otrzymuje L. Ch. Fr. Pechin<sup>2)</sup> w ten sposób, że gorące, świeżo sporządzone żywice najpierw odbarwia a potem miesza ze znanymi masami świeżącymi (siarczki  $Ca, Sr, Ba, Zn$ ) w ilości 2 — 10% siareczków. Dopiero potem ogrzewa się żywice aż do stwardnienia.

**Nowy proszek do pieczenia** znalazł E. O. Wiig w kwasie acetonodwukarbonowym, który rozpada się przy pieczeniu na dwutlenek węgla i aceton. Dla ochrony przed wilgocią miesza się proszek ze skrobią. Na razie jednak sposób otrzymywania kwasu acetonodwukarbonowego z kwasu cytrynowego jest jeszcze nieco za drogi.

u. 844,31.

**Tubki z glinu** są nieodporne na działanie preparatów n. p. kosmetycznych zawierających mydło. Podług G. Vail'a wystarczy dodatek 0,5% szkła wodnego (sodowego) do usunięcia korozyjnego działania mydła.

u. 35,240.

<sup>1)</sup> Domowy, nieraz skuteczny sposób polega na sprowadzeniu na spichlerz żywego mrowiska. Mrówki zanim opuszczą budynek wytepią doszczętnie wolki.

<sup>2)</sup> Pat. frac. 693844.u.