

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU
CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM INSTYTUTU BADAŃ
NAUKOWYCH I TECHNICZNYCH „METAN“ WE LWOWIE

NR. 2.

LWÓW, LUTY 1920.

ROCZNIK IV.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

TREŚĆ: Nr. 2: Prof. I. Mościcki i Dr. W. Dominik: O otrzymywaniu kwasu siarkowego z kwaśnego siarczanu sodowego, str. 17. — Dr. Julian Tokarski: Kilka uwag w sprawie rozwoju przemysłu cementowego w Polsce, str. 23. — Dr. W. Leśniański: O metalach wytrzymałych na działanie kwasów, str. 26. — Wiadomości bieżące, str. 32.

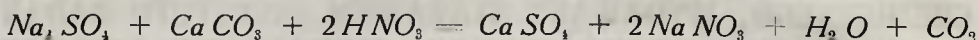
PROF. I. MOŚCICKI I DR. W. DOMINIK.

O OTRZYMYWANIU KWASU SIARKOWEGO Z KWAŚNEGO SIARCZANU SODOWEGO.

Przemysł niemiecki i austriacki znalazł się z początkiem wojny wobec zadań niezupełnie jeszcze wypracowanych. Jednym z tych zadań było otrzymywanie kwasu azotowego. Wobec przerwy w dowozie saletry sodowej, przemysł środkowo europejski był zmuszony pokrywać swe zapotrzebowanie w dziedzinie kwasu azotowego i jego soli własną produkcją, mianowicie głównie przez utlenianie otrzymywanego z cyjanamidku wapnia czy też syntetycznie, według Habera, amoniaku na tlenki azotu względnie na azotan amonowy, a także przez utlenianie azotu powietrza w płomieniu elektrycznym. Obie te metody dają jako pierwszy produkt rozcieńczone tlenki azotu, których przeróbka na stężony kwas azotowy bez pośrednictwa jego soli natrafiała w państwach centralnych na nieprzezwyciężone jeszcze naówczas trudności. Istniała w tym czasie w Europie tylko jedna fabryka, produkująca czysty, stężony kwas azotowy bezpośrednio z tlenków azotu otrzymanych w płomieniu elektrycznym, mianowicie fabryka „Aluminium Industrie A. G.“ w Chippis w Szwajcarii, pracująca systemem Mościckiego.

To też fabryki niemieckie i austro-węgierskie zmuszone były przeprowadzać rozcieńczony kwas azotowy w saletrę sodową, a po odparowaniu znaną metodą destylować przy pomocy kwasu siarkowego stężony kwas azotowy.

Należy przytem przypuszczać, że pierwsze stadium reakcji prowadzono w myśl równania:



Jako produkt uboczny przy rozkładzie saletry kwasem siarkowym otrzymywano z natury rzeczy ogromne ilości kwaśnego siarczanu sodowego, które gromadziły się ustawicznie we fabrykach materiałów wybuchowych, takich jak: w Blumau, Magyarovar i t. p.

Problem regeneracji kwasu siarkowego i obojętnego siarczanu z kwaśnego siarczanu sodowego był zatem podówczas nader aktualny.

To też zainteresowani tym tematem przez inż. Antoniego Lewalskiego, ówczesnego dyrektora firmy J. Pintsch we Wiedniu, podjęliśmy doświadczalne badania laboratoryjne w styczniu 1917 roku w szkole politechnicznej we Lwowie.

Już wstępne próby wykazały, że połowa kwasu siarkowego związana jako sól kwaśna daje się w zupełności i bez rozkładu oddestylować przy zachowaniu pewnych warunków pracy.

Badane próbki zawierały *ca* 33—35% wolnego kwasu siarkowego i 15—20% wody. Odpowiada to mniej więcej 90% $NaHSO_4$, H_2O i około 10% obojętnego siarczanu sodowego. Sól taka podczas ogrzewania oddaje stopniowo wodę z małą ilością kwasu siarkowego, pozostawiając sól bezwodną, która w temperaturze powyżej $300^{\circ}C$ jest płynną, przezroczystą, trudno ruchliwą masą. Masa ta ogrzewana dalej powoli i stopniowo w miarę podnoszenia temperatury wydziela dymy kwasu siarkowego. Mimo ogrzewania do temperatury topliwości szkła nie można w ten sposób uzyskać całkowitego rozkładu tworzącego się przy tej temperaturze pyrosiarczanu. Rozkład ostateczny zachodzi natomiast już poniżej punktu topliwości szkła w krótkim czasie, jeżeli się kwaśny siarczan sodowy zmiesza z piaskiem w ilości conajmniej równej, a zarazem, jeśli ponad powierzchnią masy, odświeżaną przez obracanie przeprowadza się stale powietrze, a to celem zmniejszenia cząstkowego ciśnienia par kwasu siarkowego w tem naczyniu.

Podobnie jak piasek działa i inny rodzaj nietopliwego, w danych warunkach balastu, a więc i siarczan obojętny, lecz użyty w większej ilości, ze względu na rozpuszczalność siarczanu obojętnego w siarczanie kwaśnym.

Na podstawie powyższych doświadczeń laboratoryjnych, można było powiedzieć, że kwas siarkowy daje się praktycznie zupełnie (aż do *ca* 0.1% wolnego H_2SO_4 w pozostałości) i bez rozkładu z kwaśnego siarczanu sodowego odparować.

Sam fakt użycia balastu był już dawniej znany, był nawet przedmiotem patentów Benkera, jakkolwiek nie zwrócono w nich uwagi na konieczność obniżania ciśnienia cząstkowego par kwasu siarkowego z jednoczesnem odnawianiem powierzchni siarczanu kwaśnego. Z tych to zapewne względów patenty Benkera nie zyskały szerszego zastosowania.

Próby przez nas wykonane wskazywały odrazu drogę, jaką należało obrać przy rozwiązaniu badanego problemu.

Piec obrotowy, dokładnie tego samego rodzaju jaki jest pospolicie używany dla fabrykacji cementu, odpowiada w zupełności wyżej wymienionym warunkom przeprowadzenia żądanej reakcji. W piecu takim prowadzi się ogrzany materiał w cienkiej warstwie, a gorące gazy spalania, znajdując się w przeciwnym kierunku do przerabianej mieszaniny, nie tylko zmniejszają ciśnienie cząstkowe par kwasu siarkowego, lecz także pozwalają na możliwie najekonomiczniejsze i racjonalne wyzyskanie energii cieplnej, które można posunąć do najdalej idących granic. Mianowicie, wprowadzając dostatecznie jeszcze gorące gazy spalania zmieszane z parami kwasu siarkowego, z pieca obrotowego do kolumny deflegmacyjnej, można nie tylko kwas siarkowy odrazu skondensować w stanie stężonym (96%), nie używając do tego dodatkowo ciepła, lecz jeszcze ponadto w tej samej kolumnie daje się przeprowadzić koncentrację znacznej ilości kwasu siarkowego innego pochodzenia.

Na podstawie tych rozważań zbudowano we Wiedniu dzięki wydatnej pomocy dyrektora inż. A. Lewalskiego próbną piec o 18 cm wewnętrznej średnicy i 2 m długości, którego nachylenie wynosiło $2\frac{1}{2}\%$. Dla kondensacji i koncentracji kwasu postawiono kolumnę deflegmacyjną o 30 cm średnicy, wysoką na 4 m. W braku ołowiu zrobiono płaszcz kolumny z rury żelaznej, która oczywiście podlegała w wysokim stopniu działaniu kwasu siarkowego, także i ogniotrwałe wyłożenie kolumny deflegmacyjnej nie było kwasotrwale. Te braki nie przeszkadzały jednak w doświadczeniach, albowiem działanie podobnych kolumn było nam dobrze znane na podstawie dawniejszych doświadczeń jednego z nas.

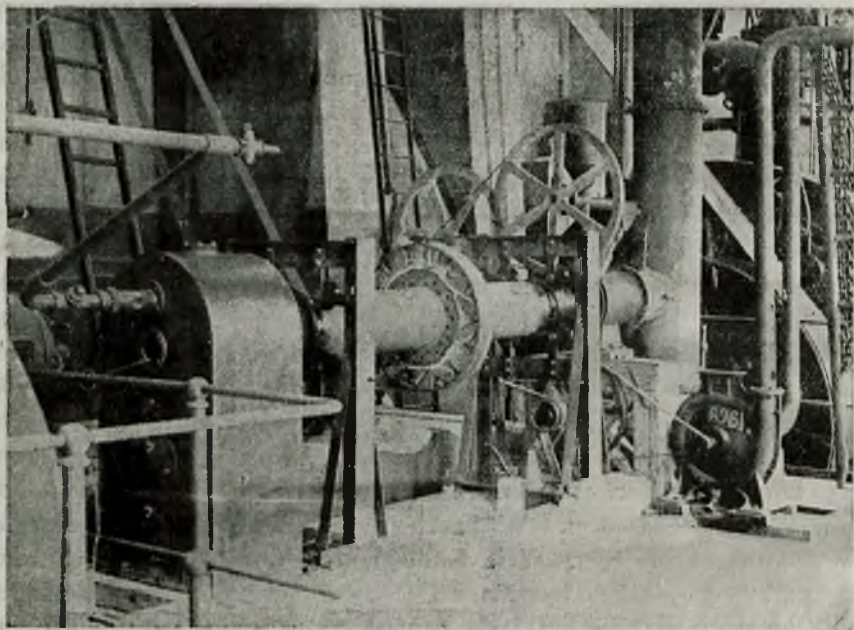
Szczegóły wiedeńskiej instalacji próbnej widoczne są z załączonej ryciny (str. 20).

Próby wykonane we Wiedniu potwierdziły w zupełności rezultaty laboratoryjne wykonane we Lwowie i umożliwiły pokonanie pozostałych trudności, na które natrafiono przy technicznem rozwiązywaniu problemu.

Pierwszą trudnością było przeprowadzenie mieszaniny siarczanu i kwaśnego siarczanu w stan ziarnisty, gdyż materiał zbyt rozdrobniony w czasie ogrzewania w piecu narażony jest na porywanie prądem gazów płynących w kierunku przeciwnym. Tę trudność ominięto łatwo wskutek niskiej temperatury topliwości kwaśnego siarczanu sodowego. Wystarczy wychodzący z pieca gorący ziarnisty siarczan wymieszać dokładnie (mieszanie mechaniczne) z rozdrobnionym kwaśnym siarczanem, który stopiony ciepłem siar-

czanu obojętnego wypełnia jego pory i powleka ziarna cienką warstwą. W ten sposób przygotowany jeszcze dość ciepły ładunek wprowadza się do pieca obrotowego zapomocą odpowiedniego mechanicznego urządzenia.

Drugą trudność sprawiała skłonność rozgrzanego materiału do przylepiania się do pieca obrotowego, co powoduje powolne ale stałe zwięzanie średnicy wewnętrznej pieca. Komplikacja ta daje się usunąć przez wprowadzenie do pieca łańcucha żelaznego, który ześlizgując się stale po wewnętrznej powierzchni obracającego się pieca odrywa przylepione części rozgrzanej



Rycina.

masy. Należy jednak zaznaczyć, że w żadnym razie procent kwasu siarkowego w gorącej mieszaninie nie powinien przenosić 8%, to znaczy, że na jedną część kwaśnego siarczanu należy brać trzy części balastu siarczanu obojętnego. Większa zawartość kwasu czyni materiał za miękkim i utrudnia celowe działanie łańcucha.

Jak to już wyżej zaznaczyliśmy, dla otrzymywania kwasu siarkowego i obojętnego siarczanu ze siarczanu kwaśnego na wielką skalę fabryczną jest nadzwyczajnie korzystną ta okoliczność, że można w tym wypadku użyć cementowych pieców obrotowych bez potrzeby istotniejszej ich modyfikacji.

Również można zastosować w tym wypadku z małemi tylko zmianami, wszystkie doświadczenia i odpowiednie daty z praktyki cementowej. Dzięki więc możliwości użycia do tego nowego celu aparatury już należycie znanej

i wypróbowanej, należy także uważać za załatwioną i techniczną stronę omawianego problemu.

Po tych ogólnych uwagach podajemy poniżej bliższe szczegóły o działaniu i wielkości takiego urządzenia na wielką skalę fabryczną.

Piec obrotowy o wewnętrznej średnicy równej $2\frac{1}{2}$ m, długości 50 m i 6% nachylenia może przy jednym obrocie na minutę wytworzyć w ciągu godziny 5.000 kg gotowego cementu, na co zużywa 6.700 kg surowej mieszaniny. Na tej podstawie można przyjąć, że taki piec zastosowany do przeróbki kwaśnego siarczanu przerobi w godzinie przynajmniej 5.000 kg mieszaniny kwaśnego siarczanu i siarczanu obojętnego, t. j. przynajmniej 1.250 kg czystego kwaśnego siarczanu.

Fabrykacja cementu wymaga jako materiału opałowego 22% górnośląskiego węgla, licząc na gotowy produkt, lub 16%, licząc na materiał surowy wprowadzany do pieca obrotowego. Skoro zważymy, że materiał surowy przy fabrykacji cementu poddajemy około trzy razy wyższej temperaturze niżli przy przerabianiu kwaśnego siarczanu, i jeśli zważymy, że gazy wychodzące z pieca obrotowego wykazują temperaturę $700^{\circ}C$ — podczas gdy temperatura gazów przy przerabianiu kwaśnego siarczanu nie o wiele przekracza $300^{\circ}C$ — nie popełnimy większego błędu, przyjmując, że spalanie węgla w danym wypadku wyniesie również nie więcej jak 16% i to w odniesieniu do kwaśnego siarczanu wprowadzonego do pieca, co przeliczone dla kwasu siarkowego wynosi 48% węgla. Jeśli tych 48% dla pewności zaokrąglimy na 50%, to zużycie węgla, przy produkcji dziennej 1 wagonu zgęszczonego kwasu siarkowego i około 1,4 wagonu obojętnego siarczanu, wyniesie pół wagonu t. z. 5.000 kg.

Przyjęcie tej liczby dla obliczenia rentowności przy otrzymywaniu kwasu siarkowego i siarczanu obojętnego jest tembardziej uzasadnione, że przy fabrykacji cementu regeneruje się tylko mała część ciepła, zawartego w produkcie otrzymywanym z pieca, podczas gdy przerabiając kwaśny siarczan, wprowadzamy z powrotem do pieca 86% wychodzącego z pieca siarczanu obojętnego o wysokiej temperaturze.

Siła potrzebna do pędzenia pieca obrotowego, młynów, wentylatorów, urządzeń transportowych nie przenosi 50 K. M.

Dla sprawdzenia powyższych dat, zaczerpniętych przez analogję z przemysłu cementowego, podajemy bilans energetyczny obliczony bezpośrednio dla omawianej produkcji kwasu siarkowego.

Przy założeniu, że siarczan sodowy wychodzi z pieca z temperaturą $ca\ 600^{\circ}C$, a gazy spalania z parami kwasu siarkowego i wody — z temperaturą $ca\ 350^{\circ}C$, bilans energetyczny dla przeróbki 100 kg kwaśnego siarczanu sodowego będzie następujący:

Podgrzanie	49 kg Na_2SO_4	do $600^{\circ}C$	wymaga: $49 \cdot 0,23 \cdot 600 = 6762\ kal$
Podgrzanie	33 kg H_2SO_4	do $350^{\circ}C$	„ $33 \cdot 0,34 \cdot 350 = 3927\ „$

Odparowanie	33 kg H_2SO_4	wymaga	33.122 =	4026 kal
Podgrzanie i odparowanie	18 kg H_2O	wymaga	18.760 =	13680 kal
Ciepło reakcji $Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 3H_2O = 2NaHSO_4 + 3H_2O$				
		wymaga	33.250 =	8250 kal
Podgrzanie balastu	300 kg Na_2SO_4 o $100^\circ C$ ¹⁾			
		wymaga	300.0,23.100 =	6900 kal
				<u>43545 kal</u>

Przyjmując temperaturę gazów spalania, wychodzących z płomienia palnika na *ca* $1100^\circ C$, a temperaturę gazów wylotowych z pieca na *ca* $350^\circ C$, oblicza się wydajność cieplną:

$$\eta = \frac{1100 - 350}{1100} = 0,68$$

Przy wartości kalorycznej węgla 7000 kal można przyjąć wartość kaloryczną gazu generatorowego z 1 kg węgla równą 5000 kal

Wówczas $43545 = x \cdot 0,68 \cdot 5000$

Skąd $x = 12,7$ kg węgla.

Licząc 15% strat na promieniowanie pieca, powiększa się zużycie węgla do *ca* 15 kg.

Z tego rachunku widzimy, że obliczone poprzednio na podstawie analogii z przemysłu cementowego, zapotrzebowanie węgla w wysokości 16 kg na 100 kg kwaśnego siarczanu jest usprawiedliwione.

Co do kolumny deflegmacyjnej sprawa przedstawia się następująco:

Przyjmując produkcję 416 kg kwasu siarkowego na godzinę, spotrzebowuje się 208 kg węgla. Owych 208 kg węgla dają $2080 m^3$ gazu (licząc na zimno), który to gaz musi przejść przez kolumnę deflegmacyjną nie porywając krążącej w nim cieczy. Temperatura odchodzących gazów wynosić ma *ca* $100^\circ C$, co powoduje zwiększenie objętości gazów, przechodzących przez górną część kolumny do $3000 m^3$. Stąd oblicza się przekrój wypełnienia kolumny na $7 m^2$, co daje średnicę wewnętrzną 3 m. Wysokość warstwy wypełnienia kolumny²⁾ powinna wynosić 4 do 6 m, zależnie od wielkości ziarn materiału wypełniającego.

W końcu należy zaznaczyć, że piec obrotowy o wyżej przytoczonych wymiarach może wystarczyć dla dwa razy większej produkcji, a zatem 6 wagonów kwaśnego siarczanu — a to ponieważ z jednej strony długość pieca zapewnia całkowite odparowanie kwasu siarkowego przy podwójnej szybkości przesuwającego się materiału, z drugiej zaś strony jest rzeczą dopuszczalną podwojenie szybkości gazów przepływających przez piec. Jedno

¹⁾ Reszta ciepła balastu regeneruje się.

²⁾ Bliższe szczegóły działania kolumn deflegmacyjnych dla koncentracji kwasu siarkowego będą przedmiotem jednej z późniejszych publikacji.

i drugie zostało udowodnione przy doświadczeniach z piecem modelowym. Gdyby chciało się zatem podwoić produkcję, co byłoby tylko z korzyścią, to musiałoby się podwoić albo nachylenie pieca lub dwukrotnie zwiększyć ilość jego obrotów, albo też jedno z drugim odpowiednio skombinować.

W odniesieniu do niniejszego artykułu nadmieniamy, że dnia 14 września 1917 r. odbyła się we Wiedniu fachowa ekspertyza, opracowanej metody, przy użyciu modelu przedstawionego na rycinie, w obecności delegatów byłego ministerstwa wojny, dr. Berla i dr. Suchy'ego. Ekspertyza wykazała, że problem został rozwiązany w zupełności i bez zarzutu.

DR. JULIAN TOKARSKI.

KILKA UWAG W SPRAWIE ROZWOJU PRZEMYSŁU CEMENTOWEGO W POLSCE.

Mimo zatrważające tu i ówdzie objawy apatii społeczeństwa, znękanego długo trwającą i nieskończoną wojną, jest uzasadniona, pewna nadzieja, że czasy najgorsze miną wreszcie, że przestaniemy bezradnie opuszczać ręce i biadać ustawicznie nad smutnym losem, a zrozumiemy, że pora najwyższa zakasać rękawy i zabrać się ze zdwojoną energią do pracy, prowadzącej nie tylko do odbudowy, ale i przebudowy kraju. Temu ocknieniu się towarzyszyć będzie z pewnością i to zrozumienie, że nie można, a to pod grozą ponownej, gorszej niewoli, wołać w nieskończoność do przyjaciół zagranicznych o pomoc, lecz, że własny los należy kuć własnymi dłońmi.

W tej pracy, która zdążyć powinna przede wszystkim do usamodzielnienia się społeczeństwa, znajdzie Polak wydatną pomoc w przyrodzie własnego kraju, która szczodłą dłonią rozsypała w różnych stronach rozliczne, niejednokrotnie dotąd niewyzyskane, zapoznane skarby.

Znane są powszechnie olbrzymie źródła energii ukryte w zagłębiu węglowem śląsko-polskiem, nieprzebrane skarby w węglowodorach karpackich, solach kałuskich i t. p., które czekają, zda się, niecierpliwie, by je roztropną i umiejętną ręką wydobyć z łona ziemi na pożytek powszechny. Nie o nich tu jednakże będzie mowa.

Chciałbym, korzystając z uprzejmości redakcji niniejszego cennego pisma, zwrócić uwagę kół interesowanych na mało dotychczas znane i zużytkowane materiały, które w przyszłości winne stać się podstawą szerokiej gałęzi przemysłu rodzimego, produkującego rzecz powszechnego użytku. Zajmując się od kilku lat teoretycznymi problemami z zakresu petrografii