

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROCZNIK XVII

LISTOPAD 1933

XI

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Zastosowanie węgla aktywowanych w przemyśle

Applications industrielles des charbons activés

Inż. dypl. TADEUSZ ŚLIWIŃSKI

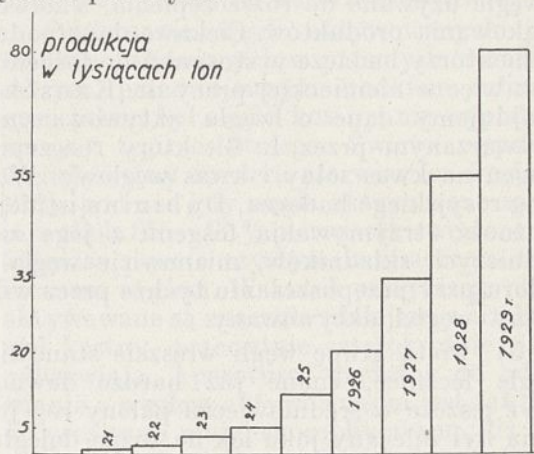
Melasowa Stacja Doświadczalna Związku Przemysłu Cukrowniczego Polski Zachodniej przy Cukrowni w Gnieźnie

Nadeszło 26 sierpnia 1933 r.

Na temat zastosowania węgla aktywowanych mówiłem przed dziewięciu laty, tutaj, we Lwowie na Zjeździe Cukrowniczym. Od ośmiu lat prowadzę cukrownię, rafinującą, w której tak na warsztacie fabrycznym, jak i w laboratorium przeprowadzano szereg doświadczeń nad zastosowaniem węgla aktywowanych różnego pochodzenia oraz nad warunkami, w jakich węgle te pracują w przemyśle cukrowniczym. Wobec tego, że węgle aktywowanych dotąd w Polsce nie wyrabia się na skalę przemysłową, zainteresowała mnie również ich produkcja. W ciągu trzech lat pracowałem nad wytwarzaniem węgla aktywowanych w Melasowej Stacji Doświadczalnej, instytucji o charakterze badawczym, którą założył przy Cukrowni w Gnieźnie Związek Zachodn. Polsk. Przemysłu Cukrown. a otrzymawszy na skalę półfabryczną w zakresie wytwarzania węgla odbarwiających zupełnie pozytywne wyniki, przeprowadziłem w ciągu ostatnich trzech lat próby na skalę fabryczną w 18 zakładach przemysłowych. W ciągu ostatniego półrocza porobiłem doświadczenia laboratoryjne nad wytwarzaniem węgla aktywowanych, granulowanych, przeznaczonych dla celów kondensacyjnych, które w przemyśle cukrowniczym mogą mieć małe zastosowanie, a więcej interesują gazownie, gazoliniarnie oraz te zakłady, które używają lotnych rozpuszczalników.

Ogólnie należy zaznaczyć, że węgle aktywowane w Polsce są stosowane jeszcze w małym stopniu. Spotykałem się niejednokrotnie wśród chemików z zupełną nieznajomością tego nowego środka, inni znów otaczali głęboką tajemnicą cel użycia, a nawet byli i tacy, którzy nabywali ten preparat przez osoby trzecie, aby tylko nie ujawnić, do czego może być użyty węgiel aktywowany. Trzeba stwierdzić, że nieznaczny rozwój zastosowania węgla aktywowanych jest wynikiem ma-

lej stosunkowo znajomości tego artykułu w różnorodnych dziedzinach chemii przemysłowej, celem też mego dzisiejszego odczytu nie jest ujęcie jakiegos specjalnego tematu, dotyczącego stosowania lub wytwarzania węgla aktywowanych, lecz przedstawienie zagadnienia tych węgla jako całości, a czynię to i z tego mianowicie względu, że pomiędzy różnorodnymi gatunkami węgla aktywowanych istnieje jeden rodzaj, który interesuje, ze względu na obronę przeciwgazową każdego chemika. Dlatego też podjąłem się myśli spopularyzowania tego zagadnienia na dzisiejszym Zjeździe, tembardziej, że przy poparciu Zachodnio Polskiego Związku Cukrowniczego noszę się z zamiarem zorganizowania wytwórni węgla aktywowanych technicznych, obejmujących wszelkie gatunki węgla, używanych w różnych gałęziach przemysłu.



Rycina 1.

Statystyka produkcji lotnych rozpuszczalników, benzolu i gazoliny w Niemczech metodą Carbo-Norit-Union.

Dotychczas w Polsce najwięcej węgla aktywowanych zużywa przemysł cukrowniczy, bo około jednej trzeciej całej ilości. Ilość tę w przybliżeniu można obliczyć na 100 tonn, stosowanych dwudziestu kilku fabrykach. Inne dziedziny zużywają około 200t, z czego około 25%—

*) Odczyt wygłoszony na III Zjeździe Chemików Polskich we Lwowie, w dniu.

przemysł gazolinowy. W głównych rafineriach cukru nie jest jeszcze w użyciu węgiel aktywowany co można tłumaczyć tem, że rafinerje owe posiadają już całkowicie urządzone i zamortyzowane urządzenia dla rafinacji na węglu kostnym. W Niemczech, zastosowanie węgla aktywowanych, zwłaszcza kondensacyjnych, rozwija się w bardzo szybkim tempie. Ilustruje to tablica produkcji rozpuszczalników benzolu i gazoliny według Carbo-Norit-Union, którą przytacza Kausch.

Wobec coraz szerszego zastosowania omawianych węgla, trzeba się liczyć, że zastosowanie ich w Polsce w niedługim czasie dojdzie może, zwłaszcza przy zastosowaniu w kokosowniach, do 500 t rocznie.

Węgla aktywowane, ze względu na swe zastosowanie, należy podzielić na kilka grup, a w szczególności:

1) Węgla odbarwiający, stosowane w cukrownictwie bielącym i surowem, a również i w przemyśle rafineryjnym, prócz cukrownictwa, w przemyśle syropiarskim, glicerynowym, winiarskim, olejarskim, przy produkcji olejów smarowych i roślinnych. Węgla te stosuje się w proszku.

2) Węgla kondensacyjne i adsorbcyjne dla celów przemysłowych stosowane w odbenzyniarniach i gazowniach, także dla odzyskiwania lotnych rozpuszczalników. Te węgle stosuje się w postaci granulowanej, w wielkościach od 1,5 mm do 5 mm.

3) Węgla dla masek przeciw gazom bojowym.

4) Węgla kontaktowe, do których należy zaliczyć węgle działające syntetycznie, jak i węgle używane do rozszczepienia, a nawet krakowania produktów. Ciekawe dane podają niektórzy badacze w stosunku do fosgenu. Tak więc w niemieckiej pracy dr. Kauscha znajdujemy dane o węglu aktywowanym, wytwarzanym przez I. G., który rozczepia fosgen na kwas solny i kwas węglowy. Według rosyjskiego badacza, Dubinina istnieje możliwość otrzymywania fosgenu z jego zasadniczych składników, mianowicie węgla i chloru przy przepuszczeniu tychże przez wilgotny węgiel aktywowany.

5) Piątą grupę węgla wreszcie stanowią węgle lecznicze, znane już bardzo dawno, gdyż jeszcze w średniowieczu palony róg jelenia był zalecany jako lek na różne dolegliwości.

6) Grupę o odrębnem znów działaniu stanowią węgle stosowane w rolnictwie, o czym pisał w Przemysle Chemicznym p. Stanisław Hołyński, a które ze względu na niską cenę tego produktu będą musiały być wytwarzane w sposób tańszy, aniżeli węgle do celów technicznych lub do masek.

W zakresie wytwarzania węgla aktywowanych znane są trzy główne metody. Pierwszą

z nich najdawniejszą, wzorowaną na metodzie polskiego wynalazcy Ostrejki, stanowi metoda, polegająca na działaniu par lub gazów w wyższej temperaturze na ciała organiczne, jak np. drzewo uprzednio zwęglone. Drugą grupę stanowią węgle, otrzymywane przez działanie na drzewo, torf, węglowodany i węgiel naturalny czynników chemicznych, jak chlorek cynku, kwas fosforowy i inne, również w wyższej temperaturze, jednak granice temperatury są znacznie szersze i zależne są od rodzaju czynnika chemicznego.

Trzecia wreszcie metoda, w której węgiel otrzymywany według metody drugiej, dodatkowo aktywuje się ciałami gazowymi, albo też węgiel surowy miesza się z ciałami wiążącymi i dodatkami aktywującymi, dającymi w rezultacie po przepalaniu aktywny węgiel, wiążący proszek w jedną całość.

Inżynier K. Neufeld cytuje, iż istnieje 440 patentów, dotyczących sporządzania węgla aktywowanego.

Zadańcym rysem wszelkich metod, mających na celu wytwarzanie węgla aktywowanego jest stworzenie pewnej specjalnej struktury w węglu aktywowanym, której nie posiadają ani węgle naturalne, ani też węgle zgazowane, czyli koksy. Dzięki tej strukturze węgiel jest zdolny zatrzymywać tak ciała gazowe, jak i pary ciał lotnych, rozpuszczone w gazach, jak również zatrzymywać ciała stałe, znajdujące się w roztworach, jak np. barwniki.

Nie wszystkie węgle aktywowane, wytwarzane dla celów technicznych, są węglami przeciwgazowymi w znaczeniu pewnych przyjętych norm, ale są nimi w większym lub mniejszym stopniu, lub stać się nimi mogą, jeśli poddamy te węgle dodatkowym operacjom. Istnieje też pewne podobieństwo wśród surowców, z których niektóre, dzięki swej budowie, inne przez specjalną swą podatność na czynniki aktywujące, mogą służyć dla wytwarzania różnorodnych węgla aktywowanych. Prócz tego istnieje pewne pokrewieństwo w aparaturze, w której jedne gatunki całkowicie, inne znów częściowo mogą być dla różnych celów wytwarzane.

Rosyjski badacz Dubinin, w swem dziele „Osnowy sorbcionnej techniki” rozróżnia procesy, jakie zachodzą pomiędzy węglami aktywowanymi, a gazowymi ciałami, pochłanianymi w następujący sposób:

1) Adsorbcja, która polega na przenikaniu (dyfuzji) gazu w całą masę ciała chłoniącego, co prowadzi do pojęcia zestalenia gazów, inaczej stałego roztworu. Proces ten jest naogół bardzo powolny.

2) Adsorbcja — oznacza skoncentrowanie ciała gazowego na powierzchni ciała twardego, czemu jednakże nie towarzyszy przejście gazu w stan płynny. Wobec tego, że pro-

ces ten zachodzi na powierzchni ciała twardego, odznacza się ten proces bardzo wielką szybkością, zależną jednak od powierzchni adsorbentu.

3) Następny rodzaj pochłaniania będzie to t. zw. kondensacja kapilarna, która polega na kondensacji w porach ciała adsorbującego, a która wywołana jest przez obniżenie prężności pary nasyconej w kapilarnych szczelinach adsorbentu i jest efektem, spowodowanym zjawiskami o charakterze kapilarnym. Proces ten, o ile się ma do czynienia z pojedynczymi gazami, zachodzi dość szybko, w ciągu kilku minut.

4) Czwarty rodzaj pochłaniania gazów będzie stanowiła chemisorbcja, która polega na chemicznym związaniu pomiędzy gazem lub parami, a ciałem stałym. Chemisorbentami, stosowanymi w technice nazywamy te ciała, które przez specjalne traktowanie z dodatkiem ciał porowatych tworzą ziarniste, gazochłonne substancje, zdolne do reakcji chemicznych z gazami. W tym wypadku węgiel aktywowany nie jest materią czynną, lecz współdziałającą, jak gdyby ułatwiającą dostęp do takich ciał, jak ługi, kwasy, ciała utleniające oraz produkty przyłączające. Mamy więc tutaj do czynienia z czterema rodzajami wiązania chemicznego.

Na czym polegają różnice pomiędzy poszczególnymi gatunkami węgla aktywowanych stara się to obrazowo wyjaśnić Meklenburg, którego badania przytacza niemiecki autor, Kausch. Otóż Meklenburg dowodzi, że wielkość otworków kapilarnych w poszczególnych gatunkach węgla aktywowanych jest bardzo rozmaita. Rycina 2 przedstawia schematycznie strukturę dwóch różnych węgla:

Próbki tych węgla dobrano w ten sposób, by wielkość ziarna, a z tem i puste przestrzenie

pomiędzy poszczególnymi ziarnami były możliwe równe. Zachodzi jednak w nich poważna różnica co do objętości stałej masy węglowej, którą należy przypisać temu, że jeden

z tych węgla jest zrobiony z torfu, drugi z twardych pestek owocowych. Jest rzeczą zrozumiałą, iż ani przestrzenie między ziarnami, ani też właściwa masa węglowa, nie uczestniczą zupełnie w procesie adsorbacji. Pozostała objętość przypada na pojemność kapilar, które według ich wielkości dzieli Meklenburg na 3 kategorie:

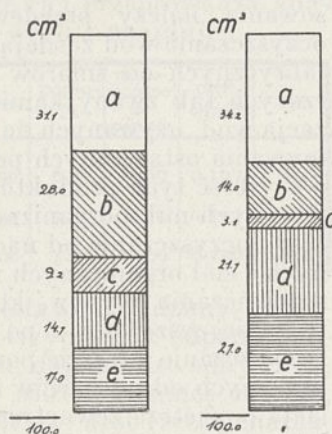
1) kapilary większe niż 100 milimikronów — zbyt duże nieprzydatne do kondensacji,

2) kapilary między 2 a 100 μ , przydatne do kondensacji,

3) kapilary mniejsze od 2 μ , również przydatne do kondensacji.

Kapilary o średnicy większej, aniżeli 2 μ , tylko wówczas mogą w sobie skondensować pary, gdy te wykazują pewną przynajmniej koncentrację w gazach, to znaczy, gdy ich ciśnienie cząstkowe jest dostatecznie wysokie. Natomiast kapilary o średnicy mniejszej, aniżeli 2 μ , kondensują pary o bardzo małej stosunkowo koncentracji w danych gazach. Całkowita objętość kapilar oznaczona jest aż do wielkości 100 μ z ilości pochłoniętego benzolu, znajdującym się w gazie, nasyconym parami benzolu; objętość kapilar do 2 μ oznaczona jest przez pochłanianie benzolu w gazie, który był tylko w 1/10 części nasycony parami benzolu. Różnica obudwu tych oznaczeń daje całkowitą objętość użyteczną do kondensacji kapilar pomiędzy 2 a 100 μ . Płociowy stosunek tych kapilar jest wskaźnikiem, czy dany węgiel aktywowany będzie użyteczniejszy przy rekuperacji rozpuszczalników o stosunkowo dużej koncentracji, czy też węgiel ten nadaje się raczej do adsorbacji gazów.

Porównanie węgla aktywowanych jako środków rafinujących w przemyśle z uniwersalnym, przedwojennym środkiem rafinującym, jakim był węgiel kostny, nie wypada na korzyść tego ostatniego. Świeżo wypalony węgiel kostny zawiera pierwiastku węgla do 12%, podczas gdy węgle aktywowane zawierają około 85 — 90% pierwiastku węgla, a niektóre są prawie czystym w znaczeniu technicznym węglem. Wskutek powyższego węgle aktywowane są znacznie silniejsze, aniżeli węgiel kostny, przeciętnie czterokrotnie silniej odbarwiają. Aparatura, używana do odbarwiania z węglem aktywowanym jest też daleko prostsza i mniej skomplikowana, niż przy węgle kostnym. Dawniejsze, tak zwane kościarnie przy cukrowniach, stanowiły duże pomocnicze zakłady, gdzie zużywany węgiel kwaszono, sodowano, wypalano i t. d. Dzisiejsze urządzenia odbarwiające w cukrowniach — to niewielkie oddziały filtracyjne, mieszczące się teraz gdzieś, na ścianie, w postaci kilku dodanych filtrprasz lub cedzideł. Przed wojną prowadziłem na Ukrainie przez czas dłuższy rafinerję, posiłkującą się węglem kost-



Rycina 2.
Schematyczna struktura dwóch węgla aktywnych według Kauscha¹⁾.

- przestrzeń pusta między ziarnami,
- duże kapilary nieprzydatne do kondensacji; $> 100 \mu$
- kapilary kondensacyjne $> 2 \mu$
- kapilary kondensacyjne $< 2 \mu$
- stała masa węglowa.

¹⁾ Kausch, Die aktive Kohle r. 1932, str. 138.

nym, obecnie ósmy rok pracuję na węglu aktywowanym. Z przybliżonych obliczeń, gdyż dokładnych ze względu na zmianę różnorodnych warunków fabrykacji nie mógłbym przytoczyć, muszę zaznaczyć, że rafinowanie przez węgiel aktywowany jest dwa razy tańsze, aniżeli przez węgiel kostny. Inż. Wissner w rafinerji w Nestomitz, w Czechosłowacji pracował rok po roku na węglu kostnym, a następnie na aktywowanym. Podaje on rezultaty następujące przy regeneracji węgla aktywowanego:

	Na 100 kg przerobionego sur. cukru	Na 100 kg wyrobionego białego cukru
Praca ze spodium	2.3682 K. C.	2.6999 K. C.
Praca z noritem .	0.8530 „ „	0.9720 „ „
Różnica .	1.5151 K. C.	1.7279 K. C.
czyli w % — 62 %		

W wypadku pracy z węglem kostnym, jako słabo odbarwiający, zwłaszcza, jeśli się ma węgiel ten wielokrotnie wypalany, który już zawiera węgla zaledwie około 2 — 4%, rafiner musi dbać bardzo o kolor wyjściowego produktu, t. j. barwę kryształu białego, która według dawnych, przedwojennych norm, nie mogła przekraczać 2^o Stammera. Natomiast rafinerje, pracujące z węglem aktywowanym, postępują się daleko gorszym surowcem i przerabiają na rafinadę cukier surowy lub nawet tak zw. mączki międzyproduktowe, czyli już niższe rzuty o 6^o — 8^o St. Korzyść takiego postępowania jest szczególnie widoczna, jeśli uwzględnimy, że przy takiej pracy odpada jedno gotowanie, a zatem jedna krystalizacja, a węgiel surowy lub bielony międzyprodukt jest tańszy od białego surowca o 6 — 10 zł. na q. Na przykładzie tym, wyjętym z przemysłu cukrowniczego, widzimy, że przy pomocy silniejszych dawek węgla aktywowanych możemy proces oczyszczania posunąć bardzo daleko. Jeszcze inny przykład z tegoż przemysłu: odbarwienie melasu, mającego około 600^o St. przy dawce 5% węgla można doprowadzić do zaniknięcia 95% pierwotnej barwy.

Z tych przykładów widzimy, że węgle aktywowane pod względem oczyszczania roztworów od ciał barwnych są niesłychanie silnym czynnikiem, pozwalającym usunąć w całości lub w znacznym stopniu zanieczyszczające ciała barwne i we wszelkich wypadkach, gdzie chodzi o prawdziwe wykończenie produktu, lepiej się posługiwać węglem aktywowanym, aniżeli preparatami siarkowemi, które przeważnie działają przejściowo, albo też posilkować się maskującymi barwikami, aby zatuzować żółty lub żółtawy kolor produktu.

Jeszcze inny ciekawy przykład z działania węgla aktywowanych w porównaniu z odbar-

wiającymi preparatami siarkowemi. Przemysł drożdżowniczy hoduje drożdże piekarskie na melasie jako surowcu. Po wojnie surowiec ten do tego rodzaju hodowli bardzo szybko się rozpowszechnił. Otóż przemysł drożdżowniczy ma jedną trudność w fabrykacji, którą jest mianowicie bardzo wysoka barwa melasu, wpływająca ujemnie na ostateczny kolor drożdży. Przemysł drożdżowy stara się usunąć te barwniki zapomocą preparatów odbarwiających, wydzielających SO_2 *in statu nascendi* w momencie rozpuszczania tych preparatów w wodzie. Działanie jednak preparatów siarkowych na barwniki, znajdujące się w produktach cukrowych, co zostało powszechnie stwierdzone w przemyśle cukrowniczym, nie jest trwałe. Pod wpływem tlenu powietrza obficie dostarczanego przy rozmnażaniu się drożdży, działanie preparatów siarkowych zostaje unicestwione i pierwotne brunatne barwniki regenerują się z powrotem, co się odbija na ostatecznym kolorze produktów fabrycznych. Natomiast węgle aktywowane, eliminujące ciała barwne z roztworu, dają końcowo zupełnie inny wynik.

Mówiąc o zużyciu węgla aktywowanych w przemyśle trzeba podkreślić te zastosowania, które są powszechne dla przemysłu wogóle i dla niektórych grup. Jako takie zastosowania należy przedewszystkiem uważać oczyszczanie wód zasilających w kotłowniach fabrycznych od smarów i składników, tworzących tak zwany kamień kotłowy; sterylizacja wód, używanych do rozcieńczenia, przemiany ostatecznych produktów, jeśli idzie o czystość tych produktów i nieobecność postronnych mikroorganizmów (wino, piwo, cukier); oczyszczanie od nadmiaru soli mineralnych i ciał organicznych wody, używanej do rozcieńczenia plynów, które są wrażliwe na te zanieczyszczenia i po stanie dają osady. Oczyszczanie wreszcie powietrza w halach fabrycznych od wylotów i wydzielin i wentylacja powietrza zewnętrznego, jeśli ono bywa lub może być zanieczyszczone.

Pracując nad zorganizowaniem wytwórni węgla aktywowanego zainteresowałem się zagadnieniem, czy ten sam produkt wyjściowy może służyć jako surowiec dla różnorodnych gatunków węgla, o których mówiłem na początku mego odczytu. Stanowi to pewne uproszczenie fabrykacji, jeśli z tego samego surowca, przy nieco odmiennych metodach otrzymywania, można uzyskać węgle odbarwiający, jak również kondensacyjne, ewentualnie i gazowe. Obrabiam, jako surowiec, melas cukrowniczy, odpadek, którego zbyt jest w Posce ograniczony, a wywóz do niektórych państw wzbroniony, np. do Czechosłowacji lub utrudniony wysoką opłatą celną, jak np. do Niemiec. Badania z węglem melasowym, który nazwałem Carbomel, doty-

czą jego własności, jako czynnika odbarwiającego oraz adsorbacyjnego w zakresie niektórych lotnych substancji.

Pozwolę sobie zatem przytoczyć w wykresach szereg doświadczeń różnych badaczy, którzy je przeprowadzali tak laboratoryjnie, jak i fabrycznie, porównując węgiel aktywowany otrzymywany z melasu z używanymi w Polsce węglami zagranicznymi, otrzymywanymi na skalę fabryczną.

W roku 1931 wykonane zostały następujące badania porównawcze, laboratoryjne: Inż. J. Zaleski, Centralne Laboratorium Cukrownicze:

Efekt odbarwiania różnych gatunków węgla aktywowanych:

Rodzaj węgla	Zabarwienie wyjściowe żółtego cukru 126° Stamera			Zabarwienie wyjściowe produktu melasu 363,5° Stamera		
	Odbarwienie przy użyciu ilości węgla			Odbarwienie przy użyciu ilości węgla		
	0,25	0,50	1,1	0,25	0,50	1,0
Standard Norit . . .	20.0	36.6	60.9	11.2	21.6	31.3
Carborafina	46.7	73.1	91.5	32.0	53.4	70.2
Carbomel A	55.1	79.0	94.2	30.1	47.8	65.0

Tenże inż. Zaleski przeprowadza analizę wymienionych węgla i znajduje:

Rodzaj węgla	wilgoci	popiołu	rozpuszczalnego popiołu	cięż. własc.	PH
Standard Norit . . .	15.56	6.41	1.39	0.197	8.4
Carborafina	13.24	2.67	0.70	0.199	6.2
Carbomel	11.08	5.49	0.09	0.139	3.2

Z powyższych zestawień widzimy, że węgiel aktywowany, otrzymany z odpadku cukrowniczego, melasu, daje bardzo silny efekt. Przy odbarwianiu żółtej, ciemnej mączki, efekt ten jest najwyższy. Jest rzeczą charakterystyczną, że melas, produkt odpadkowy przemysłu cukrowniczego, może służyć do otrzymania środka, uszlachetniającego produkcję cukru, tworzy jakby wakcyne, zabezpieczając produkcję cukru przed jednym z nieprzyjemnych objawów fabrykacji.

Analiza, przeprowadzona przez Inż. J. Zaleskiego, wykazuje, że węgiel Carbomel A ma bardzo niskie P_H , a więc może być użyty tam, gdzie nie zależy na odczynie roztworu lub tam, gdzie roztwór ma znaczną buforową alkaliczność, zabezpieczającą przed przejściem roztworu do odczynu kwaśnego. Taki np. węgiel może być użyty np. w syropiarniach, a w przemyśle cukrowniczym można go stosować do soków i syropów w fabrykacji surowej, gdzie alkaliczność wynosi od 0,02 do 0,06% w przeliczeniu na CaO , natomiast nie

może być już użyty w przemyśle rafineryjnym gdzie ta alkaliczność wynosi maksymalnie 0,005%, a przeciętnie ustawiana jest jako ślady. Dla przemysłu zatem cukrowo-rafineryjnego wytwarza się z tegoż melasu „Carbomel B” o P_H powyżej 7-miu.

Oprócz analiz przeprowadza inż. Zaleski jeszcze badania na szybkość filtracji różnych gatunków węgla aktywowanych. Doświadczenia te mają duże znaczenie dla praktyki. Jako środków odbarwiających używa się węgle aktywowanych albo mieszając je z produktem, który się odbarwia, albo też przepuszczając odbarwiany produkt przez warstwę węgla uprzednio osadzoną zapomocą wody na płótnie, warstwę, posiadającą grubość 3 — 10 mm.

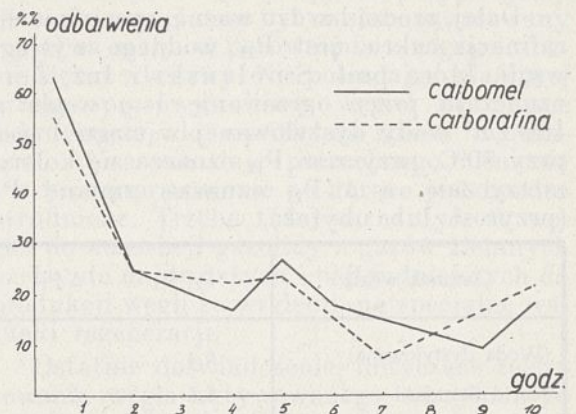
Szybkość filtracji różnych węgla aktywowanych:

Rodzaj węgla	Czas filtracji	Temperatura	Ciśnienie w mm
Standard Norit . . .	3 min 45 sek	80 — 70°	440 — 430
Carborafina	6 „ 13,5 „	80 — 65°	440 — 425
Carbomel	1 „ 22 „	80 — 74°	440 — 440

Podobne wyniki otrzymuje inżynier J. Wiessner, dyrektor dużej rafinerji w Nestomitz, w Czechosłowacji. Doświadczenie to przeprowadzone zostało w rafinerji, pracującej już dłuższy czas z węglami aktywowanymi na roztworze żółtej mączki.

Nazwa węgla aktywowanego	Węgiel 0,25 g		Węgiel 0,50 g	
	pozostałe zabarwienie *	odbarwienie	pozostałe zabarwienie	odbarwienie
Carbomel A	0.98	51.0	0.35	82
Carborafina	1.10	43.0	0.49	75.5
Norit	1.26	37.0	0.69	65.5
Eponit	1.50	25.0	0.98	51.0

W czasie kampanji 1931 r. przeprowadzone zostały z inicjatywy Stacji Melasowej w cukrowni Gnieźnie i w 11 innych cukrow-



Rycina 3.

Cukrownia Żnin Dr. Polak doświadczenie fabryczne.

niach i rafinerjach badania porównawcze na warsztatach fabrycznych pomiędzy węglami aktywowanymi obcego pochodzenia, a węglem, otrzymywanym z melasu. Wyniki wszędzie otrzymaliśmy zadowalające, niezależnie czy fabryki pracowały systemem warstwowym, czy mieszanym, czy też mieszanym. Przytaczamy jedno z tych doświadczeń z Cukrowni Żnin; doświadczenie to zostało przeprowadzone przy udziale Dyrektora Cukrowni p. Inż. Kittla przez Dr. F. Polaka:

W r. 1932 pracowano w dalszym ciągu w Melasowej Stacji Doświadczalnej nad wytwarzaniem węgla aktywowanych oraz wykonywano również porównawcze badania fabryczne na różnorodnych warsztatach fabrycznych, porobiono też doświadczenia z dodatnim rezultatem nad odbarwianiem win czerwonych i gliceryny. W tymże roku ogłaszają w Gazecie Cukrowniczej większą pracę Prof. K. Smoleński i Inż. Wł. Żero. Praca ta operują metodą porównawczą, jak i poprzednio przytoczone prace, obejmuje jednak nowe zagadnienia, dotyczące węgla aktywowanych. Laboratoryjne te doświadczenia sięgają głęboko w treść zjawisk, zachodzących na warsztacie fabrycznym i dają w zakresie badań węgla aktywowanych nowe wartości cenne, tak dla praktyka-wytwórcy, jak i dla stosujących węgle aktywowane.

Pozwalam sobie przytoczyć wyjątki z kilku zestawień wymienionych badaczy, wyjątki te dotyczą wymienionych już uprzednio trzech gatunków węgla aktywowanych. Do takich badań należą:

Szybkość odbarwiania przy użyciu różnych węgla:

Gatunek węgla	$\frac{E_t}{E_e}$ 100% po upływie minut				
	5	15	30	45	60
Norit Standard .	45.3	62.6	78.1	96.1	100
Carborafina . .	67.4	86.1	93.3	93.2	100
Carbomel	72.2	85.2	92.0	97.5	100

Dalej, rzeczą bardzo ważną, specjalnie dla rafinacji cukru, jest P_H wodnego wyciągu węgla, którą prof. Smoleński i Inż. Żero oznaczają przez ogrzewanie 1 g węgla w 100 cm^3 wody dystylowanej w ciągu 1 godz przy 80°C, przyczem P_H oznacza się kolorymetrycznie, a ΔP_H oznacza zmianę P_H (przyrost lub ubytek).

Gatunek węgla	P_H	ΔP_H
(Woda dystylowana) . .	6.4	
Norit Standard	8.6	+ 2.2
Carbomel	7.4	+ 1.0
Carborafina	6.1	0.3

Dla praktyki ma duże znaczenie poznanie wpływu węgla na zmianę P_H odbarwianego roztworu, gdyż po filtracji bowiem w rafinerji następuje intensywne kilkugodzinne gotowanie, w czasie którego, o ile roztwór zmieniłby koncentrację jonów poniżej punktu neutralnego, nastąpi inwersja cukru, a zatem zjawisko wysoce niepożądane, ze względu choćby na końcowy wydatek cukru. Również nadmierna alkaliczność gotowanych skoncentrowanych roztworów cukrowych jest niepożądana, wpływa bowiem zbyt wysokie P_H niekorzystnie na barwę zgotowanego produktu, który potem wymaga w razie nadmiernie żółtej barwy dodatkowego wybielenia, Prof. Smoleński i Inż. Żero oznaczają w swej pracy tę zmianę P_H posługując się przy odbarwianiu 50% roztworem mączki żółtej o P_H pierwotnem = 8,4, traktując różnymi ilościami węgla użytego w %-ch na substancję suchą roztworu, przyczem oznaczają przyrost lub ubytek.

Zmiana P_H przy odbarwianiu roztworu:

Gatunek węgla	% użytego węgla na substancję suchą roztworu					
	0,1%	0,2%	0,3%	0,5%	1,0%	1,5%
Standard Norit	0	0	+0.1	+0.2	+0.2	+0.3
Carbomel	-0.1	-0.3	-0.5	-0.6	-0.7	-0.9
Carborafina	-0.1	-0.1	-0.2	-0.5	-0.9	-1.3

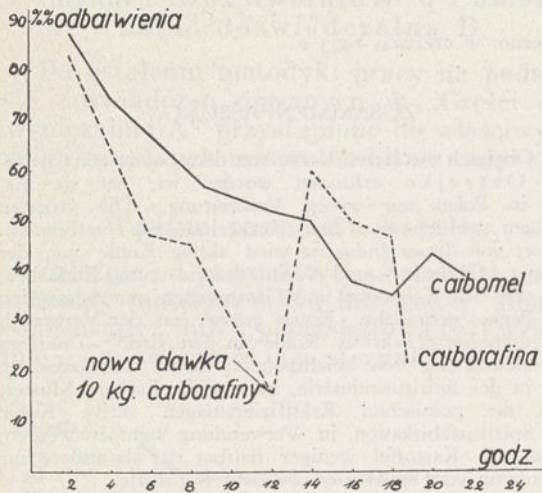
Z powyższych zestawień wynika, że węgiel melasowy, pod nazwą „Carbomel”, badany przez prof. Smoleńskiego i Inż. Żero, różni się nieco od tegoż węgla, który badał Inż. Zaleski. Różnica ta polega głównie na odmiennem P_H wodnego wyciągu. Badany przez Inż. Zaleskiego Carbomel A należy do typów węgla o charakterze kwaśnym, podczas, gdy według prof. Smoleńskiego węgiel badany przezeń należy do węgla alkalicznych, jest to właśnie Carbomel B, przeznaczony do rafinerji, gdzie ważnem jest możliwie najmniejsze odchylenie odczynu. Ten wpływ odczynu uwidoczni się i w sile odbarwiającej węgla, tak więc, gdy Carbomel A przewyższał wszystkie inne węgle siłą odbarwienia, to badany przez prof. Smoleńskiego i Inż. Żero Carbomel B, o P_H 7,4 zajmuje pod względem siły odbarwienia miejsce nieco dalsze. Tak np. przy użyciu 0,1% węgla dla odbarwiania mączki cukrowej o 50°Bx otrzymuje się następujące efekty dla wymienionych węgla badanych uprzednio przez inż. Wiesnera i inż. Zaleskiego.

Efekty odbarwienia:

Norit Standard	12.5
Carbomel B	26.4
Carborafina	29.4

Z powyższych zestawień w porównaniu z poprzednimi wynika, że wpływ odczynu w kierunku podniesienia koncentracji jonów wodorowych wpływa ujemnie na siłę odbarwienia.

Podczas kampanji cukrowniczej w r. 1932 zostały też przeprowadzone dalsze doświadczenia fabryczne w pięciu fabrykach, z których pozwolę sobie przytoczyć jedno, przeprowadzone w Cukrowni „Józefów” przez inż. Łukomskiego, gdzie na warsztacie fabrycznym porównano siłę odbarwienia i czas pracy na dwóch, równolegle pracujących filtrach mechanicznych, z których jeden był załadowany Carborafiną, drugi Carbomelem.



Rycina 4.

Porównawcze odbarwienie, systemem warstwo-cedziłowy, pomiędzy Carbomelem polskim a Carborafiną czeską. Rafinerja cukru Józefów.

Z wykresu tego wynika, że węgiel Carbomel nie ustępował w sile działania Carborafinie a w czasie działania przewyższał tę ostatnią. Filtr z Carborafiną po 12 godzinach okazał się niezdolny do pracy i trzeba było dać jeszcze nową dawkę tego węgla, podczas gdy Carbomel pracował jeszcze 10 godz, dając użyteczne dla praktyki odbarwienie, co trzeba jednak głównie brać pod uwagę przy ocenie handlowej poszczególnych węgli aktywowanych. Dość często spotykałem się z zastrzeżeniami, że węgiel otrzymany z melasu dla odbarwienia produktów cukrowych ma ograniczony zakres działania. Zaprzeczenie tym twierdzeniom możemy znaleźć u niemieckiego autora, dr. O. Kauscha, który w drugim tomie swej pracy o węglach aktywowanych wskazuje na zdolności krakowania za pomocą melasowego węgla aktywowanego w zakresie produktów naftowych, a więc na zdolność katalityczną¹⁾. Ma też węgiel melasowy dzięki

tej własności zdolność unieszkodliwiania, czyli rozszczepiania tak zjadliwego gazu, jakim jest fosgen.

W zastosowaniu węgli aktywowanych, otrzymanych z melasu, poza odbarwianiem, widzieliśmy konieczność sprawdzenia, czy węgle te nadają się jeszcze do celów przemysłowych w innych dziedzinach, a również czy mają własności gazo-chłonne. W pracach tych staraliśmy się przeprowadzić próby w istniejących, a czynnych zakładach przemysłowych. Jedną z gazowni miejskich, mianowicie w Toruniu, stosuje do adsorpcji benzolu z gazów miejskich importowane węgle aktywowane, sprowadzając takowe z Niemiec lub Francji. Przez p. Inż. Łukomskiego, przy udziale p. inż. T. J. Piotrowskiego, wykonane zostały doświadczenia porównawcze, z zupełnie pozytywnym wynikiem, z węglem francuskiego pochodzenia, a węglem melasowym, otrzymanym w postaci granulowanej.

Rodzaj węgla	Ilość gazu w litrach	Waga węgla w gr. w tej samej objętość.	Czas przepływu	Waga wydest.	Absorbacja benzolu w gazie świetnym
Acticarbon AR	529	171	4 g 22 m	11.2	93%
Carbomel . . .	529	166	4 „ 18 „	12.0	199%

Z powyższego zestawienia widzimy, że zastosowany do powyższego celu węgiel melasowy wykazuje odpowiednią porowatość, co przedstawia duże horoskopy rozwojowe, jeśli zwłaszcza nasze koksownictwo pójdzie śladem angielskiego i niemieckiego i zaprowadzi u siebie instalację dla adsorpcji benzolu z gazów koksowniczych.

Robiliśmy też jeszcze jedno doświadczenie, mianowicie z odbenzyniarni w Boryslawiu, gdzie z gazów ziemnych adsorbują się za pomocą węgla aktywowanych gazolinę. Rezultat tutaj nie wypadł pomyślnie w porównaniu ze stosowanym węglem zagranicznym, uzyskaliśmy efekt w 60%, co przypisujemy temu, że węgiel nasz był za słabo sprasowany i miał za mały, w porównaniu z zagranicznymi, ciężar właściwy. Nie posiadając właściwej prasy, sprasowywaliśmy węgiel na prasce cukrowniczej do wyciskania soków z buraków, która nie daje potrzebnego ciśnienia i w której prasowanie na gorąco jest bardzo utrudnione. Trzeba tutaj zaznaczyć, że węgiel do adsorpcji gazolinę z gazów ziemnych należy do najdroższych i najtrudniejszych do produkcji węgla ze względu, na specjalne warunki regeneracji.

Ostatnie doświadczenie, dotyczące zastosowania węgla aktywowanego, otrzymanego z melasu, odnosiły się do pochłaniania czterochlorku węgla, który jest zbliżony, pod względem pochłaniania, przez węgle aktywowane,

¹⁾ Dr. O. Kausch; Die Aktive Kohle, Ergänzungsband str. 75.

do znanego gazu wojennego chlorku pikryny. Istnieje stały stosunek pomiędzy pochłanianością par tych dwóch ciał, dzięki, czemu, na podstawie pochłanianości czterochlorku można sądzić o pochłanianości chlorku pikryny. Metoda ta, zwana amerykańską, dogodna jest dla tych pracowni chemicznych, które nie mają urządzeń dla badań gazów specjalnych, a jednak chcą sprawdzić otrzymany węgiel pod względem jego własności w stosunku do tej specjalnej grupy ciał lotnych lub do gazów trujących.

Do pochłaniania ciał gazowych nie nadaje się węgiel w proszku, gdyż warstwa takiego węgla daje zbyt wielki opór przy przejściu powietrza, zawierającego gazy i dlatego należy używać węgla granulowanego, wyrobionych z odpowiedniego materiału lub sprasowanych na bardzo silnych prasach, przy czem drobiny węgla łączy się z pomocą ciał wiązających. Można też wypalać i aktywować ciała twarde, o specjalnej sklerochematycznej strukturze, które po wypaleniu dałyby również węgiel twardy.

Nasze doświadczenie z węglem melasowym przeprowadziliśmy w porównaniu z najbardziej znanymi węglami aktywowanymi, granulowanymi, określając w stosunku do stałej objętości węgla czas jego służby, naważkę, chłonność czasową i chłonność całkowitą po 12', przy czem przepływ gazu odbywał się pod stałym ciśnieniem, a moment zakończenia chłonności obserwowaliśmy w palniku, którego płomień zmieniał barwę na niebieską. Wyniki otrzymaliśmy następujące:

Pochłanianie CCl_4

Gatunek węgla	Czas służby	Naważka w gr	Chłonność czasowa w %	Chłonność całkowita po 12' w %
Norit R gazowy	5'30"	7.11	43.6	56.3
Acticarbon AKC	9'	8.98	53.7	67.4
Carborafina G 5	8'30"	7.98	70.2	87.4
Bayer AKT IV	1'20"	8.56	11.1	50.7
Carbomel A odbarw.	4'	6.00	37.5	61.7
Carbomel K kondensacyjny	2'10"	2.67	54.7	148.3

Z powyższych badań, które należy uważać za wstępne widzimy, że węgiel melasowy, przy odpowiednim sprasowaniu, może stanowić materiał dla adsorpcji gazów.

Na tych badaniach zakończyliśmy prace Melasowej Stacji Doświadczalnej, która, ze względu na kryzysy, przestała istnieć.

Z prac, które w ciągu istnienia Stacji opracowaliśmy, należy wymienić: Otrzymywanie

gliceryny fermentacyjnej z melasu, regenerację użytych do fermentacji w środowisku alkalicznym drożdży, otrzymywanie siarczynu sodowego, utlenianie aldehydu octowego na kwas octowy, wyrób nawozów melasowych, metodę fabrykacji węgla aktywowanych odbarwiających i wreszcie sposób wyrobu aktywowanych, granulowanych węgla kondensacyjnych.

Niech mi będzie wolno na tem miejscu podziękować, osobom biorącym udział w pracach Stacji, a mianowicie pp. Dr. F. Polakowi, Inżynierowi W. Szukiewiczowi, mgstr. W. Jagodzińskiej-Suchankowej, Inż. J. Łukomskiemu, Inż. F. Pogorzelskiemu i p. Wolniewiczowi i innym.

Gniezno, w czerwcu 1933 r.

ZUSAMMENFASSUNG.

Ogleich die aktive Kohle von dem polnischen Chemiker Ostrejko erfunden worden ist, hat sie bisher in Polen nur wenig Verbreitung. Die grössten Mengen werden von der Zuckerindustrie verbraucht. Ausser von dieser Industrie wird aktive Kohle von der Sirup-, Glycerin- und Weinindustrie zum Entfärben, und von den Kokereien und Gasanstalten zur Adsorption von Benzol gebraucht. Etwas grösser ist der Verbrauch von granulierter aktiver Kohle in den Erdölraffinerien zur Gewinnung von Leichtbenzin. Es ist vorauszusehen, dass in der Spiritusindustrie, nach ausländischem Muster, auch die polnischen Rektifizieranlagen aktive Kohle zur Spiritusfabrikation in Verwendung nehmen werden, zumal die Kartoffel weniger haltbar ist, als andere zur Erzeugung von Spiritus verwendete Rohstoffe.

Die Vorteile, welche die Verwendung von aktiver Kohle in der Zuckerindustrie mit sich bringt sind im Vergleich mit Knochenkohle bedeutend, denn es stellen sich die Raffinationskosten um 50% niedriger. Auch in der Entfärbung der Melasse erblickt Vortragender eine Möglichkeit der Vergrösserung des Absatzes dieses Produktes. In der Heefeindustrie sind aktive Kohlen gleichfalls ein bequemeres Hilfsmittel, als die bisher verwendeten Schwefelprodukte.

Die grossen Verwendungsmöglichkeiten von Aktivkohlen erhellen aus der lange Reihe verschiedener Prozesse, die mit ihrer Hilfe auszuführen sind. Solche Prozesse sind: Absorption, Oberflächenadsorption, kapillare Kondensation und endlich chemische Sorption, welche ihrerseits auf Reaktionen mit Säuren und Basen, auf Anlagerungsreaktionen oder Oxydationen beruhen kann. Wenn man noch die katalytischen und entkeimenden Eigenschaften in Betracht zieht, so erhellt, dass der Wirkungskreis der aktiven Kohlen weit ausgedehnt ist und selbige ständig neue Anwendungen findet.

Der Vortragende zeigt auf Grund einer Reihe von Kurvenbildern die Wirkung der von ihm aus Melasse erhaltenen aktiven Kohle. Melasse ist ein gut verwendbarer Rohstoff für die Fabrikation von Aktivkohlen zu verschiedenen Zwecken.

Angeführt werden schliesslich vergleichende Messungen von Prof. Smoleński und Ing. Zero, Ing. Zaleski sowie fabrikmässige Versuche, welche Dr. Polak und Ing. Łukomski in 18 Fabriken mit verschiedenen aktiven Kohlen in Vergleich mit der Melassekohle „Carbomel“ ausgeführt haben. Diese Kohle hebt sich im Vergleich mit verschiedenen ausländischen Kohlen bei diesen Messungen und Versuchen sehr vorteilhaft ab.

Z laboratoryjnych badań nad mieszankami mineralno-bitumicznymi dla budowy dróg

Recherches de laboratoire sur les mélanges de pierre et de bitume pour la construction des routes

Część I.

Badania na aparacie Chemicznego Instytutu Badawczego
Examen à l'aide de l'appareille de l'Institut des Recherches Chimiques

Inż. J. Z. ZALESKI

Dział Przemysłu Nieorganicznego Chemicznego Instytutu Badawczego

Komunikat 52 c. d.

Nadeszło 8 lipca 1933

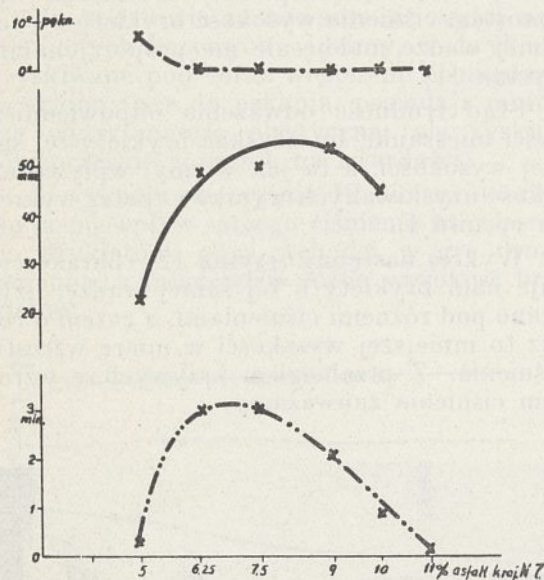
Część doświadczalna B.

Po ustaleniu metodyki pracy na podstawie doświadczeń opisanych w „Części doświadczalnej A” przystąpiono do właściwych badań mieszank mineralno-bitumicznych.

Wpływ procentu asfaltu.

Zależnie od procentowej zawartości asfaltu mamy materiał mniej lub więcej „niedoasfaltowany” lub „przeasfaltowany” względnie o odpowiednim jego stosunku do mater-

wrost procentowej zawartości asfaltu jest duża. Wykres ten charakteryzuje nam rejon mieszank począwszy od niedoasfaltowanych do zupełnie przeasfaltowanych. Kruchość brykietów, wyrażona zapomocą stopni pęknięcia, ze wzrostem procentowej zawartości asfaltu maleje. Wytrzymałość plastyczna rośnie początkowo do pewnego maksimum, poczem opada i w miarę oddalania się od optymalnego stosunku asfaltu do wapienka jest coraz trudniejsza do oznaczenia, ze względu na brak charakterystycznego przebiegu w diagramie ruchu igły (patrz ryciny 7 a i 7 b). Czas zagłębiania się igły (nieznaczny początkowo na skutek dużej kruchości brykietów, będący głównie wyrazem twardości brykietów, rośnie do pewnego maksimum, poczem maleje i w rejonie mieszank przeasfaltowanych, gdy możliwość uchwycenia stopnia pęknięcia i granicznej wytrzymałości plastycznej zawodzą, jest jedynym wskaźnikiem pozwalającym na aparacie Ch. I. B. odróżnić jedną mieszankę od drugiej. Należy zaznaczyć, że kształt oraz położenie poszczególnych krzywych (rycina 8) tak w stosunku do osi współrzędnych jak i względem siebie ulegają przy zachowaniu stałej metodyki pracy, zmianie w zależności od rodzaju bitumu i materiału mineralnego, a dla tego samego bitumu i materiału mineralnego w zależności od zmiany warunków fizycznych przy sporządzaniu, przechowywaniu, względnie badaniu brykietów, co uwiadcniają dalsze ustępy niniejszej pracy.



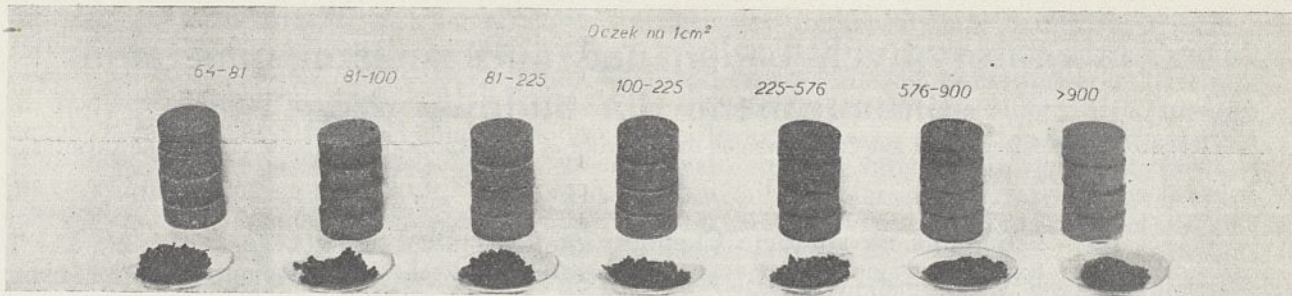
Rycina 8

Stopień pęknięcia (—), wytrzymałość plastyczna (—) i czas zagłębiania się igły (—) w zależności od procentowej zawartości asfaltu. Wapniak „Piechcin N” (tablica II) o grubości ziarna 900—4900 oczek/cm². Asfalt Nr. 7 (tablica III). Temperatura sporządzania mieszanki 150°. Czas sporządzania mieszanki 20 min. Ciśnienie przy brykietowaniu mieszanki 1390 kg/cm².

jału mineralnego. Z kształtu krzywych uwiadcznionych na wykresie (rycina 8) widzimy, że czułość aparatu na nieznaczny już

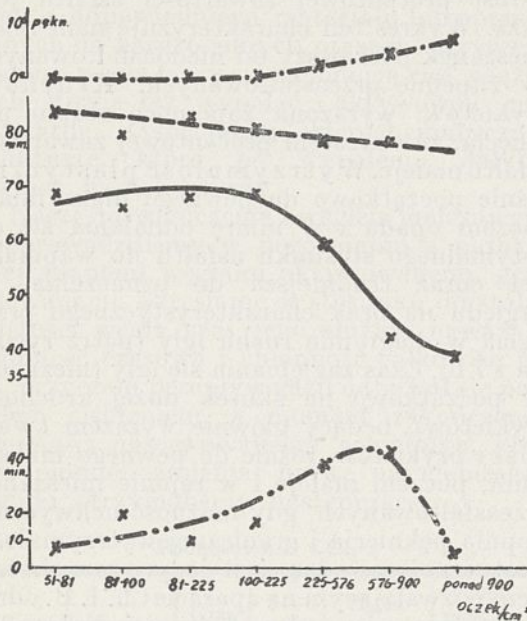
Wpływ grubości ziarna materiału mineralnego.

Mieszanki ze spadkiem grubości ziarna mineralnego przy tym samym % asfaltu są coraz bardziej sypkie, co należy przypisać większej powierzchni przy drobniejszym ziarnie jak również z tem związanej większej szybkosci wnikanias asfaltu w wapienka. Użytkane brykiety z tego rodzaju mieszank mają wygląd coraz bardziej jednorodny (ryc. 9).



Rycina 9. Mieszanki i gotowe brykiety z wapienka „Piechcin N” (tabl. II) o różnej grubości ziarna i 10% asfaltu „Nr. 7” (tabl. III).

Wyniki badań brykietów o różnej grubości ziarna materiału mineralnego uwidocznione są na wykresie, (rycina 10), z którego



Rycina 10.

Stopień pęknięcia (—), graniczna wytrzymałość plastyczna (—) i czas zagłębiania się igły (—·) w zależności od grubości ziarna. Wapniak „Piechcin N” (tablica II). Asfalt „Nr. 7” (tablica III) w ilości 7½%. Temperatura sporządzania mieszanki 150°. Ciśnienie przy brykietowaniu 1390 kg/cm². — wysokość brykietów o tej samej wadze.

widoczne jest, że spadek grubości ziarna wpływa w analogiczny sposób jak spadek % asfaltu. Przy najgrubszym ziarnie uzyskujemy w danym wypadku brykiety przeasfaltowane. Ze spadkiem grubości ziarna dochodzimy do optymalnego stosunku asfaltu do wapienka (co widoczne jest ze wzrostu krzywej granicy wytrzymałości plastycznej i czasu zagłębiania się igły), poczem z dalszym spadkiem grubości ziarna mieszanka staje się coraz bardziej niedoasfaltowana na co wska-

zuje wzrost krzywej stopni pęknięcia, spadek krzywej granicznej wytrzymałości plastycznej i opóźniony w stosunku do niej spadek czasu zagłębiania się igły.

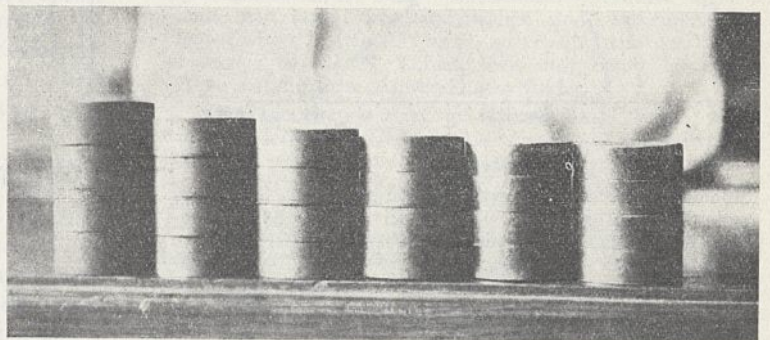
Wyniki tu uzyskane pozostają w zupełnej zgodzie z dotychczasową praktyką drogową, która dla materiału o drobniejszym ziarnie przepisuje większy procent asfaltu z tą różnicą, że na aparacie można stosunek asfaltu do materiału mineralnego wyznaczyć z dużą dokładnością.

Wpływ ciśnienia przy brykietowaniu mieszanki.

Określenie wpływu ciśnienia przy brykietowaniu nastęrcza pewne trudności. Ze wzrostem ciśnienia wysokość brykietów o tej samej wadze maleje ale nie proporcjonalnie (rycina 11).

Stąd trudność odważenia odpowiednich ilości mieszanki, by uzyskać brykiety tej samej wysokości, a ta jak wiemy, wpływa na jakość uzyskiwanych wyników (patrz wykres na rycinie 4).

Wykres następny (rycina 12) charakteryzuje nam brykiety o tej samej wadze, uzyskane pod różnymi ciśnieniami, a zatem o coraz to mniejszej wysokości w miarę wzrostu ciśnienia. Z przebiegiem krzywych ze wzrostem ciśnienia zauważamy:

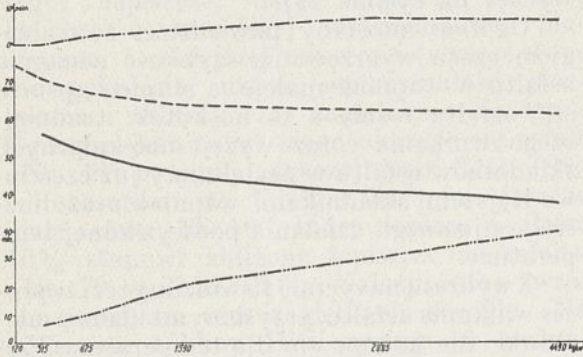


Rycina 11. Spadek grubości brykietów w miarę wzrostu ciśnienia (Σ kg: 1650, 4350, 9300, 19200, 39800 i 60800). Wapniak „Piechcin B” (tablica II) o grubości ziarna 900 — 4900 oczek/cm². Asfalt Nr. 3 (tablica III) w ilości 7,5%. Temperatura sporządzania mieszanki 150°.

a) silniejszy początkowo a później słabszy spadek wysokości brykietów (patrz także rycina 11),

b) wzrost stopni pęknięcia i czasu zagłębiania się igły,

c) silniejszy spadek krzywej granicy wytrzymałości plastycznej w stosunku do spadku wysokości brykietów.

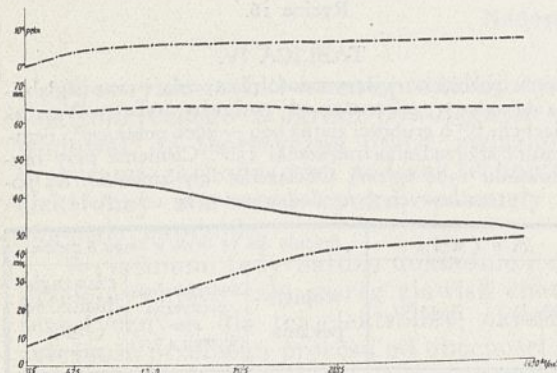


Rycina 12.

Stopień pęknięcia (—), wysokość brykietów o tej samej wadze (---), graniczna wytrzymałość plastyczna (—) i czas zagłębiania się igły (—·) w zależności od ciśnienia przy brykietowaniu. Wapniak „Piechcin B” (tablica II) o grubości ziarna 900—4900 oczek/cm². Asfalt „Nr. 3” (tablica III) w ilości 7,5%. Temperatura sporządzania mieszanki 150°. Całkowite ciśnienie przy brykietowaniu mieszanki 1650—60800 kg. Wysokość brykietów —.

Na podstawie zachowania się wyżej wymienionych krzywych widzimy, że brykiety uzyskiwane pod coraz większymi ciśnieniami są skłonniejsze do pęknięcia, posiadają mniejszą wytrzymałość plastyczną, ale zyskują równocześnie znacznie na twardości.

Z wykresu na rycinie 12 nie uwidocznia się jasno wpływ samego ciśnienia na własności brykietów, gdyż wchodzi w grę druga zmienna, a mianowicie różna wysokość brykietów.



Rycina 13.

Stopień pęknięcia (—), granica wytrzymałości plastycznej (—) i czas zagłębiania się igły (—·) w zależności od ciśnienia przy brykietowaniu. Wapniak „Piechcin B” (tablica II) o grubości ziarna 900—4900 oczek/cm². Asfalt „Nr. 3” (tablica III) w ilości 7,5%. Temperatura sporządzania mieszanki 150°. Całkowite ciśnienie przy brykietowaniu mieszanki 1650—60800 kg. Wysokość brykietów —.

To też na podstawie znalezionych eksperymentalnie różnic wysokości w zależności od ciśnienia, sporządzono serję brykietów o różnej wadze, by uzyskać możliwie tę samą wysokość. Przy sporządzaniu tego rodzaju brykietów należy zwrócić uwagę na to, że spadek wysokości zależy nie tylko od ciśnienia ale i od rodzaju mieszanki (w szczególności od grubości ziarna materiału mineralnego). Zachowanie się tego rodzaju brykietów uwidocznia wykres na rycinie 13.

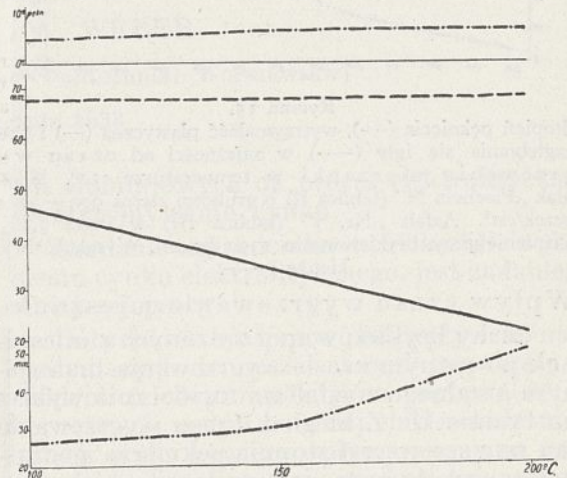
Widzimy tu zupełną analogię do wykresu na rycinie 12, co potwierdza wnioski, odnośnie do wpływu ciśnienia, podane wyżej.

Wpływ temperatury przy sporządzaniu mieszanki.

Wpływ temperatury przy sporządzaniu mieszanki uwidocznia wykres na rycinie 14. Wzrost temperatury przy tym samym czasie wygrzewania, przy danym składzie mieszanki, powoduje wzrost stopni pęknięcia, spadek krzywej wytrzymałości plastycznej i wzrost czasu zagłębiania się igły czyli uzyskujemy brykiety więcej kruche, mniej plastyczne ale twardsze.

Odnośnie do biegu krzywych stopni pęknięcia i wytrzymałości plastycznej można zauważyć, że temperatura wywiera podobne działanie jak spadek procentowej zawartości asfaltu (rycina 8) i grubości ziarna materiału mineralnego (rycina 10) u brykietów o mniejszej od optymalnej zawartości asfaltu.

Na podstawie tego zjawiska można wnieść, że wyższa temperatura oprócz ewentualnego ujemnego działania na asfalt powoduje szybsze jego wnikanie w materiał kamienny

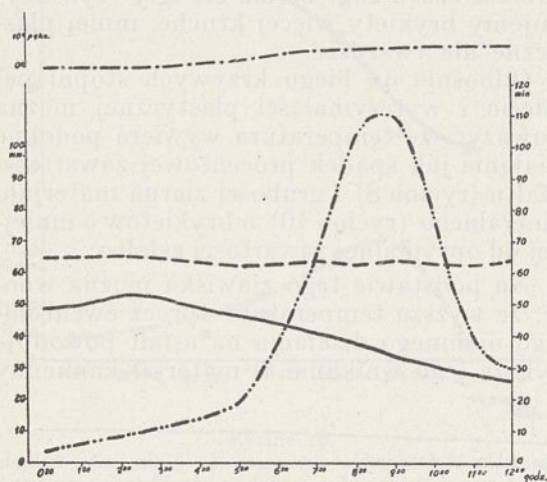


Rycina 14.

Stopień pęknięcia (—), wytrzymałość plastyczna (—) i czas zagłębiania się igły (—·) w zależności od temperatury. Wapniak „Piechcin B” (tablica II) o grubości ziarna 900—4900 oczek/cm². Asfalt Nr. 9 (tablica III) w ilości 10%. Ciśnienie przy brykietowaniu 1390 kg/cm². Czas wygrzewania mieszanki: średnia z 0²⁰—8²⁰ godz. Wysokość brykietów —.

przez co mieszanka ubożeje w lepiszcze, dając w danym wypadku w następstwie brykiety bardziej kruche i o mniejszej wytrzymałości plastycznej ale twardsze.

Gdybyśmy do badań wpływu temperatury sporządzili mieszankę o takiej ilości asfaltu, by dla najniższej z nich uzyskać brykiety przeasfaltowane, to ze wzrostem temperatury w zależności od jej wysokości i stopnia przeasfaltowania mieszanki (przy tym samym rodzaju asfaltu i materiału mineralnego) mielibyśmy nieco odmienny obraz niż na rycinie 14, a mianowicie taki, jak na rycinie 8, ale obserwując go od strony prawej ku lewej czyli najpierw wzrost krzywej wytrzymałości plastycznej i czasu, a następnie spadek, po uzyskaniu maksimum dla każdej z nich w pewnej temperaturze. Rozumie się, że i dla tego rodzaju mieszanek przeasfaltowanych przy najniższej ze stosowanych temperatur, moglibyśmy uzyskać od razu spadek wytrzymałości plastycznej o ile najniższa ze stosowanych temperatur działałaby silnie destrukcyjnie na asfalt.



Rycina 15.

Stopień pęknięcia (—•—), wytrzymałość plastyczna (—•—) i czas zagłębienia się igły (—•—) w zależności od czasu wygrzewania mieszanki w temperaturze 150°. Wapniak „Piechcin N” (tablica II) o grubości ziarna 900 — 4900 oczek/cm². Asfalt „Nr. 7” (tablica III) w ilości 7,5%. Ciśnienie przy brykietowaniu 1390 kg/cm². Wysokość brykietów —•—.

Wpływ czasu wygrzewania mieszanki.

Cechy brykietów sporządzanych z mieszanek po różnym czasie wygrzewania materiału mineralnego z asfaltem uwidocznia wykres na rycinie 15. Z biegiem czasu wygrzewania ma miejsce wzrost stopnia pęknięcia, początkowo wzrost, o ile, jak w danym wypadku, mieszanka była przeasfaltowana, a następnie spadek krzywej wytrzymałości plastycznej i podobne do niej zachowanie się krzywej czasu zagłębienia się igły. Mamy tu analogię do wpływu procentowej zawartości asfaltu (wykres na rycinie 8 czytany od prawej strony ku lewej), grubości ziarna materiału mineralnego

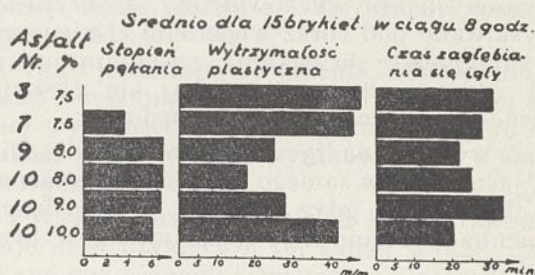
(rycina 10) i temperatury (rycina 14 i ostatni ustęp należącej do niego treści). Należałoby zatem wnosić, że głównym powodem zmian własności brykietów, z biegiem czasu wygrzewania, jest wnikanie asfaltu w wapniak obok ewentualnego równoczesnego psucia się asfaltu w zależności od wysokości temperatury i czasu wygrzewania (patrz niżej wykres na rycinie 21).

Ogólnie możnaby powiedzieć, że z biegiem czasu wygrzewania szybkość wnikania asfaltu w wapniak maleje, a stopień „psucia się” asfaltu rośnie a to naskutek: trudniejszego wnikania coraz wyżej molekularnych składników asfaltu w nasiąknięty już częściowo lżejszymi składnikami wapniak oraz dłuższego ujemnego działania podwyższonej temperatury.

Z wykresu na rycinie 15 widzimy też, że proces wnikania asfaltu, przy danym składzie mieszanki, nie kończy się dla temperatury 150° w ciągu trwania doświadczenia t. j. 12²⁰ godz, wszystkie trzy bowiem charakterystyczne krzywe nie okazują jeszcze skłonności do ustabilizowania się na pewnym poziomie.

Wpływ rodzaju asfaltu.

Ponieważ, jak okazano wyżej, czas sporządzania mieszanki odgrywa dużą rolę, więc dla uzyskania jaśniejszego obrazu w tablicy IV, podającej własności brykietów w za-



Rycina 16.

TABLICA IV.

Stopnie pęknięcia, wytrzymałość plastyczna i czas zagłębienia się igły w zależności od rodzaju asfaltu. Wapniak „Piechcin B” o grubości ziarna 900 — 4900 oczek/cm². Temperatura sporządzania mieszanki 150°. Ciśnienie przy brykietowaniu 1390 kg/cm². Obciążenie igły zmienne: do początkowych 5 kg dodawano 5 kg co 10’.

Asfalt		Średnio dla 15 bryk. w ciągu 8 godzin		
Nr. 1)	ilość %	stopień pęknięcia	wytrzymałość plastyczna mm (w skali 4,7:1)	czas zagłębienia się igły minuty
3	7,5	0,0	47,7	30,4
7	7,5	3,7	45,9	27,6
9	8,0	7,0	25,0	21,9
10	8,0	7,0	18,0	25,0
10	9,0	6,9	28,0	33,0
10	10,0	6,1	42,0	20,1

1) patrz tablicę III.

leżności od rodzaju asfaltu, poszczególne dane stanowią średnie z szeregu brykietów sporządzanych po trzy sztuki z mieszanek ogrzewanych w ciągu ośmiu godzin (po 0,²⁰, 2,²⁰, 4,²⁰, 6,²⁰ i 8,²⁰ godz). Z tablicy tej, jak i z ryciny 16, widzimy, że asfalt „Nr. 7” dodany w tym samym procencie do wapniaka co asfalt „Nr. 3” stanowi gorsze od tegoż lepiszczce, dając brykiety bardziej kruche, o mniejszej wytrzymałości plastycznej i mniejszej zwartości (wyższe stopnie pęknięcia, niższa wytrzymałość plastyczna i krótszy czas zagłębiania się igły). Gorszym jeszcze od niego okazuje się asfalt „Nr. 9” pomimo większej jego ilości (8% w stosunku do 7,5%). Za nim jeszcze idzie asfalt „Nr. 10”, który dopiero w ilości 10% stanowi zbliżone lepiszczce do asfaltu „Nr. 7” w ilości 7,5%. Należy tutaj zwrócić uwagę na czas zagłębiania się igły. Na podstawie tablicy IV i ryciny 16 można by wnosić, że przez zwiększenie procentu asfaltów „Nr. 7, 10 i 9” uzyskamy spadek stopni pęknięcia i wzrost wytrzymałości plastycznej do wartości równej, a nawet ewentualnie wyższej od asfaltu „Nr. 3” jednakże jak to uwidoczni ostatnia rubryka tablicy IV spowodujemy równocześnie

spadek czasu zagłębiania się igły. Wynikłoby z tego, że samo zwiększenie procentowej ilości asfaltu gorszego jako lepiszczca nie zapewnia możliwości uzyskania takich brykietów jak z asfaltem lepszym.

Wpływ rodzaju materiału mineralnego.

Czynnik ten t. j. rodzaj materiału mineralnego wywiera bardzo widoczny wpływ na własności brykietów. Badań w tym kierunku jeszcze nie ukończono. Z dotychczasowych doświadczeń wynika, że czułość aparatu Ch. I. B. i w tym kierunku jest duża. Przy stosowaniu różnych materiałów mineralnych występują, w pierwszym okresie po zbrykietowaniu, większe różnice w jakości brykietów aniżeli dla różnych rodzajów asfaltów. Czynniki decydującymi tutaj głównie o wartości brykietów (skłonność do pęknięcia, wytrzymałość plastyczna i czas zagłębiania igły) są: rodzaj, kształt i gradacja ziarna oraz jakość jego powierzchni, które stanowią o stopniu wnikania lepiszczca w materiał kamienny, o jego przyczepności, o minimum przestrzeni wolnej oraz o wzajemnem zaklinowywaniu się ziaren.

d. c. n.

Z badań nad wpływem soli aluminjowych na elektrolizę wodnych roztworów siarczanu cynku

Recherches sur le rôle des sels de l'aluminium dans le procès de l'électrolyse des solutions aqueuses du sulfate de zinc

L. WASILEWSKI i A. WEBER

Pracownia Elektrochemji Technicznej Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 7 września 1933

Niezwykle szybki wzrost produkcji cynku elektrolitycznego w okresie powojennym spowodował, że teoretyczne prace, związane z procesami, zachodzącymi podczas technicznej elektrolizy siarczanu cynku, posunęły się znacznie naprzód.

Wyjaśniono tedy bardzo dokładnie i dość przekonująco cały szereg zjawisk charakterystycznych dla tej elektrolizy, określono zależność przebiegu procesu od obecności szeregu przypadkowych lub celowych domieszek elektrolitu, oznaczono wreszcie wpływ warunków fizycznych, na wydajność prądową i energetyczną, oraz postać wydzielającego się cynku.

Z ciekawszych zagadnień, które należałoby w tej dziedzinie opracować pozostało jeszcze, między innymi, określenie wpływu

soli aluminjowych na proces elektrolitycznego otrzymywania cynku.

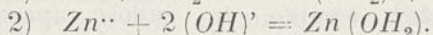
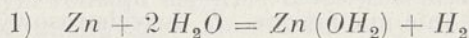
Zbadanie tego odcinka w całokształcie problemu cynku elektrolitycznego, jest zadaniem niniejszej pracy.

Dotychczasowe prace nad wpływem najrozmaitszych domieszek, znajdujących się w elektrolicie, doprowadziły do poglądu, że obecność soli metali bardziej elektrododatnich aniżeli cynk, wywiera wpływ ujemny na proces elektrolizy siarczanu cynku i to zarówno ze względu na postać otrzymywanego metalu, jak też i ze względu na wydajność prądową. Pozatem zostało również ustalone, że i elektroliza bardzo nawet czystego roztworu siarczanu cynku daje zawsze niższe od teoretycznych wydajności prądowe.

To odstępstwo od prawa Faraday'a daje

się dość łatwo wyjaśnić. Tłumaczymy je sobie bardzo małą różnicą między katodowym potencjałem rozkładczy jonów cynkowych, a nadnapięciem wodoru na cynku i nieurukro-nem stąd jednoczesnym wydzielaniem się wodoru obok cynku.

Zjawisko to możemy również wyjaśnić jeszcze i działaniem cynku o wysokiej dyspersji, jak gdyby *in statu nascendi*, na wodę (równanie 1), lub jon wodorotlenowy (równanie 2):



Równanie drugie wyjaśnia również dodatni wpływ obecności pewnej ilości kwasu siarkowego na przebieg elektrolizy siarczanu cynku; zwiększone bowiem w ten sposób stężenie jonów wodorowych przesuwa równowagę układu w kierunku zmniejszenia koncentracji jonów wodorotlenowych, co z kolei pociąga za sobą zahamowanie przebiegu reakcji według równania 2.

Oczywiście jony wodorowe są tutaj pożyteczne, przy pewnej tylko swej optymalnej koncentracji. Zbyt duże bowiem stężenie jonów H^+ wywołuje wzmożone wydzielanie się wodoru współcześnie z cynkiem, powodując tem samem zmniejszenie się wydajności prądowej i sprowadzając jeszcze inne dodatkowe komplikacje.

Odstępstwa od prawa Faraday'a przy elektrolizie siarczanu cynku w obecności soli metali szlachetniejszych aniżeli cynk, dadzą się również stosunkowo nietrudno wyjaśnić, czy to teorią ogniów lokalnych, czy też rozważaniami o nadnapięciach wodoru na powierzchni różnych metali.

Aluminiujum zalicza się do metali mniej szlachetnych od cynku, przyczem roztwory soli tego metalu posiadają w pewnym stopniu charakter koloidalny. Należałoby więc oczekiwać, że wpływ ich na przebieg elektrolizy ZnSO_4 będzie raczej dodatni.

Systematycznie przeprowadzane i parokrotnie powtarzane doświadczenia nad elektrolizą roztworu ZnSO_4 w obecności soli aluminiujowych nie potwierdziły jednakże w całości tych przewidywań. Dały natomiast bardzo charakterystyczne i dość nieoczekiwane rezultaty, których nie można bez poważnych omówień usprawiedliwić żadnymi, powyżej przytoczonymi rozważaniami. Okazało się mianowicie, że w odróżnieniu od całego szeregu soli metali bardziej elektrododatnich aniżeli cynk, sole aluminiujowe mają swoje optimum oddziaływania na przebieg elektrolizy siarczanu cynku. O ile bowiem domieszki soli tamtych metali, od najmniejszych ilości oddziałują szkodliwie na przebieg procesu, o tyle aluminiujum do pewnej koncentracji wywiera wpływ wybitnie dodatni, ujawniający

się zarówno w sposobie wydzielania się cynku, a więc w wielkiej zwartości i pięknej postaci wydzielonego metalu, jak też w wydajności prądowej i energetycznej.

Powyżej pewnej koncentracji i wraz z jej wzrostem sole aluminiujowe pomimo wybitnie elektroujemnego charakteru aluminiujum wywierają jednakże coraz bardziej szkodliwy wpływ na proces elektrolizy ZnSO_4 . Przy większych procentowych zawartościach wywołują wręcz takie same destrukcyjne działanie jak np. sole kobaltu.

Zbyt mało jednak danych zebraliśmy dotychczas w obecnych doświadczeniach, ażebyśmy mogli postawić pewną teorię, czy też chociażby hipotezę tego zjawiska.

Jeżeli pomimo znacznych jeszcze luk w wyjaśnieniach teoretycznych, zdecydowaliśmy się na ogłoszenie tego przyczynku, to powodowaliśmy się tem, że samo zjawisko jest dość niezwykle, nie posiada wiele analogicznych przykładów w literaturze naukowej, wreszcie jest tak wyraźne i tak charakterystyczne, że może stanowić poważną podstawę czy też odskocznię w zakresie prac nad teorią ogniów lokalnych, korozji i pokrewnych zjawisk.

Wybitnego oddziaływania soli Al na wydajność prądową przy elektrolizie ZnSO_4 nie dałoby się wyjaśnić rozumowaniem analogicznym do tego, jakie stosujemy dla wytłumaczenia wpływu jonów wodorowych. Muszą być tutaj wzięte pod uwagę inne czynniki i inne przesłanki.

Dla wytłumaczenia szkodliwego wpływu dużych zawartości soli aluminiujowych w elektrolizie można przyjąć, że wespół z cynkiem wydzielają się również pewne ilości aluminiujum i w osadzonym metalu powstają ośrodki stopu aluminiujowo-cynkowego. Stop taki o pewnym stosunku składników, tworzących np. związek chemiczny, może być szlachetniejszy od swych składników; tego rodzaju wypadki, jakkolwiek nieliczne, są jednakże znane. W tych więc warunkach cynk przechodziłby do roztworu wskutek działalności ogniów lokalnych. Wprawdzie analitycznie nie udało się stwierdzić obecności domieszek aluminiujum w cynku, nie upoważnia to jednak do twierdzenia, że taki stop się nie tworzy i wspomniane ogniwo lokalne nie istnieje. Jak wiadomo bowiem, analityczne metody oznaczania małych ilości Al w dużej masie cynku nie są zbyt dokładne.

Innem wytłumaczeniem tego zjawiska byłoby, że na katodzie wydziela się wyłącznie stop aluminiujowo-cynkowy, skład którego jest zależny od wzajemnego stosunku stężenia jonów $\text{Al}^{\cdot\cdot}$ i $\text{Zn}^{\cdot\cdot}$. Przy małych zawartościach Al w roztworze, mógłby on mieć skład, warunkujący występowanie na nim dużego nadnapięcia dla wodoru, znaczniejszego niż na

powierzchni cynku. Istniałyby wtedy pomyslnie warunki dla wydzielania się metalu. Z roztworów zaś zawierających duże ilości soli aluminowych mógłby się wydzielać stop o innym stosunku składników i innym charakterze. Można by, prócz rozważań o nadnapięciu wodoru założyć, że stop ten ulega, we wtórnej reakcji rozkładowi pod działaniem elektrolitu, wysyłając już nie jony aluminium lecz jony kompleksowe aluminowo-cynkowe o innej prężności roztwórczej aniżeli te metale oddzielnie. Dla takiego rozumowania znajdujemy pewne analogie w elektrolizie wodnych roztworów soli metali alkalicznych przy użyciu katod rtęciowych ($NaHg_4$ i KHg_{12}).

Udowodnienie pierwszej czy też drugiej hipotezy wymaga jeszcze dodatkowych doświadczeń i bardziej źródłowych badań. Będą one w miarę możliwości przeprowadzane.

W niniejszej pracy ograniczono się do zbadania wodnych roztworów o stałej początkowej zawartości $ZnSO_4$ i wolnego kwasu siarkowego. Anody stosowano przytem nierozpuszczalne, tak, że elektrolit w miarę wydzielania cynku ubożał w metal i jednocześnie odpowiednio się zakwaszał. Przy wszystkich doświadczeniach stosowano roztwór, zawierający początkowo w litrze 90 g Zn i 3,3 g wolnego H_2SO_4 , elektrolizę zaś prowadzono do wyczerpania ok 30% zawartości metalu. Aluminium wprowadzano pod postacią siarczynu. Dzięki temu roztwór zawierał jeden tylko anion SO_4^{2-} , co przedstawiało, między innymi, tę dogodność, że pozwalało zastosować ołowiane anody. Cynk wydzielano na odpowiednio przygotowanych płytkach aluminowych.

Jako czynnik zmienny wprowadzono prócz stężenia Al , również gęstość katodową w granicach przedziału od 1 do 4,3 A/dm^2 .

Badano wpływ obu tych czynników na wydajność prądową, jednostkowe zużycie energii, postać i czystość wydzielanego cynku.

Aparatura i metodyka badań.

W toku pracy okazało się, że obraz wpływu Al na postać wydzielonego cynku zaciemniany jest przez pory, powstające w osadzonym metalu wskutek wielkiej przyczepności pęcherzyków wodoru, których nie usuwa całkowicie nawet energiczne mieszanie kąpieli. Wgłębienia takie powiększają się z biegiem elektrolizy nawet w wypadku późniejszego odczepiania się pęcherzyków, (a więc zaniku ośrodków izolujących). Powodem tego jest większa gęstość katodowa na wysuniętych miejscach niż we wnękach powierzchni elektrody. Celem dokładniejszego usuwania pęcherzyków wodoru skonstruowano odpowiednią aparaturę. Dokonano tego już w czasie

przewodzenia doświadczeń, co wpłynęło na niejednolity charakter pracy, dając jednak ciekawe wyniki porównawcze.

Część I.

(przy współudziale pana inż. Tadeusza Wyszkwoskiego).

Obwód prądu stałego składał się z przetwornicy (20 V, 15 A), elektrolizerów, spiętych szeregowo, opornicy suwakowej, kulumetru miedzianego i amperomierza.

Elektrolizerami były wanienki szklane o wymiarach wewnętrznych 90 . 60 . 130 mm (głębokości), wycechowane na 450 cm^3 . Uzbrojenie każdego elektrolizera składało się z płytki ołowianej i aluminowej, wygiętych i zawieszonych na krawędziach szerszych ścian wanienki. Odległość elektrod wynosiła ok 50 mm.

Jako katody zastosowano płytki aluminowe o grubości 1,5 mm, szerokości 40 mm i głębokości zanurzenia w elektrolicie na 65 mm. Powierzchnię ich wygładzono ręcznie przy pomocy szmerglu i miłkiego pumeksu. Przed zanurzeniem do kąpieli oczyszczano je w sposób podany poniżej.

Anody o wymiarach części czynnej 38 . 63 mm sporządzono z 2 mm blachy ołowianej. Były więc one węższe i krótsze o 2 mm od płytek aluminowych. W tych warunkach uzyskiwano zmniejszenie gęstości prądowej na krawędziach katod, znacznie większej od przeciętnej. Celem powierzchniowego wypłókania zanieczyszczeń, mogących wywrzeć szkodliwy wpływ w wypadku przedostania się do badanego elektrolitu, poddano ołowiane płytki wstępnemu traktowaniu anodowemu przez ok 2 godz w kwasie siarkowym (50° Bé) przy gęstości prądowej ok 2 A/dm^2 .

Do pomiarów natężenia prądu służył precyzyjny amperomierz firmy Harmann & Braun z podziałką na setne części ampera. Napięcie na końcówkach elektrolizerów mierzono przy pomocy równie precyzyjnego woltomierza. Ilość przepuszczonych amperogodzin obliczano z wagi miedzi wydzielonej w kulumetrze.

Elektrolit mieszano sprężonym powietrzem przy pomocy szklanej kapilary, umieszczonej w pobliżu katody i połączonej z tłoczącą pompą wodną. Pęcherzyki powietrza mieszały ciecz łagodnie, lecz nierównomiernie, wskutek dużych wahań ciśnienia w przewodach wodociagowych.

Przebieg elektrolizy.

Elektrolit sporządzano z chemicznie czystych odczynników. Zawierał on 90 g cynku w litrze, czyli 40,5 g w 450 cm^3 , czemu odpowiada 178,2 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Siarczan aluminium, zawierający 8,13% metalu, doda-

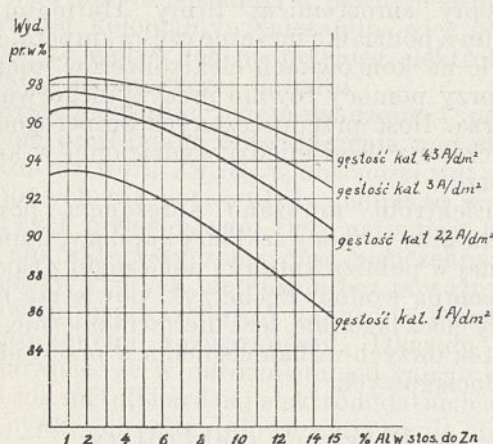
wano w ilości obliczonej dla zamierzonego stężenia Al , podawanego w pracy tej w % w stosunku do początkowej zawartości cynku. Następnie dodawano 10%-go kwasu siarkowego w ilości odpowiadającej 3,3 g bezwodnego H_2SO_4 w litrze roztworu.

Płytki aluminiowe przed zanurzeniem do kąpeli odtłuszczano przy pomocy szczotki z trawy morskiej, wapnem wiedeńskim rozrobionem wodą i następnie korodowano, celem usunięcia powłoki tlenku, w 5% kwasie solnym, aż do obfitego wywiązania się pęcherzyków wodoru. Po oplókaniu kolejno wodą zimną i gorącą, suszono płytki bibułą i powlekano jednostronnie lakierem celuloidowym. Następnie ważono je, zawieszano na krawędziach ścian elektrolizerów i zamykano obwód.

Amperaż kontrolowano i regulowano stale, napięcie odczytywano co godzinę.

Ubożenie elektrolitu w cynk sprawdzano co pewien czas, miareczkując 2 cm^3 roztworu $0,1\text{ n}$ ługiem sodowym. Po skończonym doświadczeniu, prowadzonym do wyczerpania ok 30% zawartości cynku w roztworze, ważono oplókane i wysuszone katody.

Doświadczenia prowadzono seryjnie w ten sposób, że spinano szeregowo w jeden obwód elektrolizery zawierające roztwory o wszystkich zamierzonych stężeniach soli aluminiowych. W tej części pracy, przeprowadzono łącznie 4 serie doświadczeń dla następujących gęstości katodowych: $1A/dm^2$, $2A/dm^2$, $3A/dm^2$ i $4,3A/dm^2$. Próbowano również stosować gęstość katodową $5,5A/dm^2$, ale w tych warunkach tworzyły się na krawędziach katod silne odrosty, odpadające od masywu. Wydajność prądową wyliczono z wagi wydzielonego cynku i miedzi, w kulometrze tego samego obwodu. Jednostkowe zużycie energii obliczano

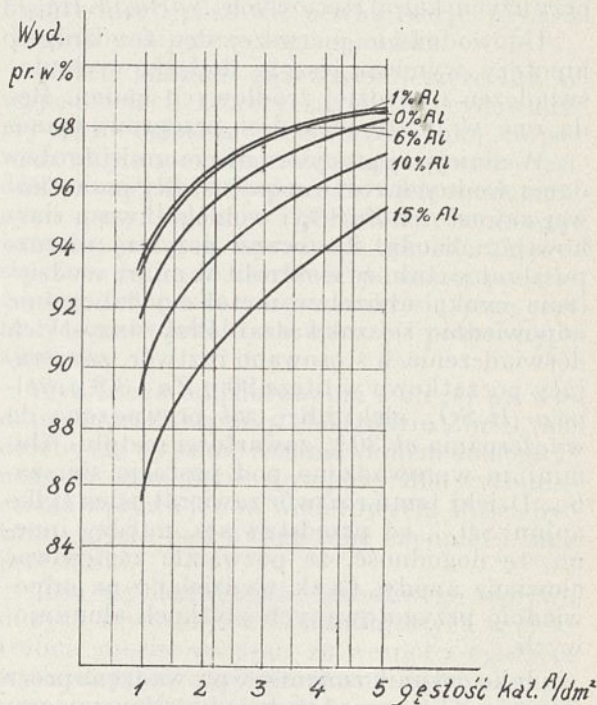


Rycina 1.

mnożąc ilość amperogodzin zużyta na wydzielenie 1 kg cynku przez przeciętne napięcie w czasie elektrolizy, wzięte dla uproszcze-

nia, jako średnia arytmetyczna dokonanych odczytów.

W wyniku doświadczeń stwierdzono, że sole aluminiowe wpływają na wydajność prądową i jednostkowe zużycie energii, związane z elektrolitycznym wydzielaniem cynku z badanego układu. Wykres 1 uwiidocznia, że w całym badanym przedziale gęstości katodowych wydajność prądowa początkowo wzrasta wraz z zawartością soli aluminiowych w roztworze, a następnie spada prawie równomiernie po przekroczeniu optymalnej wartości dla ok 1% Al w stosunku do początkowej zawartości Zn w elektrolicie.



Rycina 2.

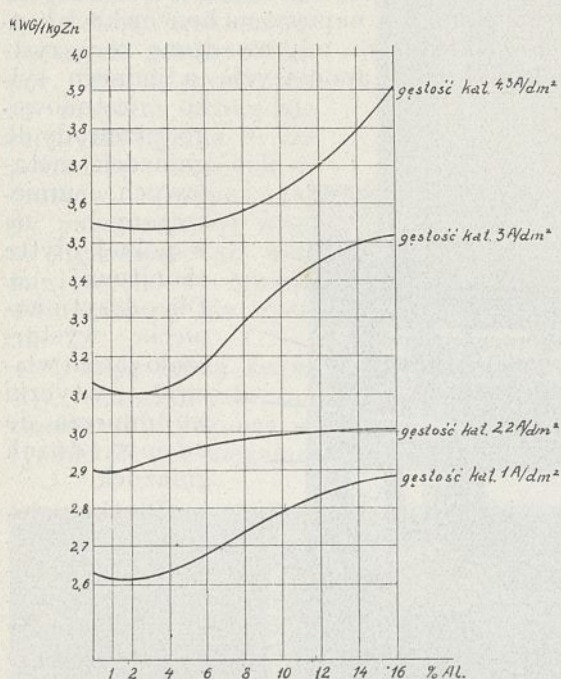
Dobrze ilustruje to również wykres 2, który podaje zmiany wydajności prądowej w zależności od gęstości katodowej dla elektrolitów o stałej zawartości Al . Odczytujemy z niego:

1) wydajność prądową w całym przedziale zbadanych gęstości katodowych jest większa o ca 1% dla roztworów zawierających 1% Al , niż dla elektrolitów niezawierających soli aluminiowych (odnośne krzywe przebiegają prawie równolegle w odległości odpowiadającej tej różnicy wydajności prądowej).

2) jednakowe prawie wydajności prądowe posiadają dla wszystkich zbadanych gęstości prądu roztwory zawierające 0% i 4% Al (odnośne krzywe prawie się pokrywają¹⁾).

1) Z tego powodu krzywej dla 4% Al na wykresie 2 nie uwiidoczniiono.

3) W całym przedziale zbadanych gęstości prądowych wydajność prądowa, przy sta-



Rycina 3.

łej zawartości *Al* w roztworze, zwiększa się wraz ze wzrostem gęstości katodowej, przy czym dla roztworów o koncentracji *Al* większej od 6% wzrost gęstości katodowych nieco kompensuje ujemny wpływ soli aluminowych na wydajność prądową.

W analogiczny sposób jak na wydajność prądową wywierają swój wpływ sole aluminowe i na jednostkowe zużycie energii. Na wykresie 3 widać, że jednostkowe zużycie energii nieznacznie spada dla elektrolitów o małej zawartości soli aluminowych.

Niewyraźnie zaznaczył się w tej części pracy wpływ małych dodatków soli aluminowych na postać wydzielanego cynku. Wprawdzie zauważono w niektórych serjach, że osady wydzielone z roztworów o małych zawartościach *Al* są nieco mniej porowate, ale nie tak jaskrawo aby nie można tego było przypisać przypadkowym odchyleniom.

Wyraźnie natomiast pogarszają się osady przy większych stężeniach soli *Al*. Rycina 4 pokazuje charakter powierzchni wydzielane-

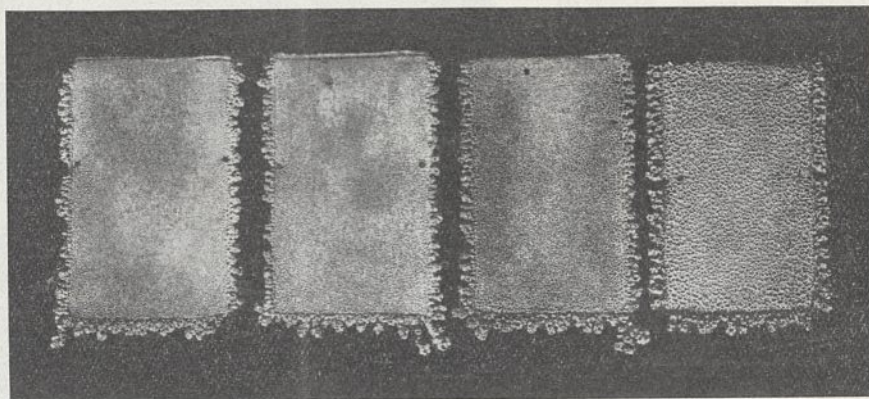
go cynku i rozwój jej wraz ze stężeniem *Al*. Porównanie poszczególnych serji pozwala przeprowadzić podział na osady gorsze, otrzymane przy gęstościach katodowych niższych (1 A/dm^2 i $2,2 \text{ A/dm}^2$) oraz lepsze przy pozostałych gęstościach katodowych (3 A/dm^2 i $4,3 \text{ A/dm}^2$).

Dla skonstatowania, czy wydzielony na katodzie metal nie zawiera aluminium, przeprowadzono następujące próby. Około 1 g osadu, otrzymanego w każdej serji z roztworu o największej zawartości *Al* rozpuszczano w kwasie solnym i przez dodanie amoniaku, w małym nadmiarze, strącano osad w temperaturze ok 60° . Po dodaniu około 50 cm^3 nasyconego roztworu węglanu amonu osad ten natychmiast się rozpuszczał. Wskazywało to na nieobecność *Al* w ilości wykrywanej tą metodą.

Część II.

Celem możliwie dokładnego usuwania pęcherzyków wodoru, wydzielających się na powierzchni cynku, postanowiono poddawać płytki katodowe szybkim wstrząsom, równoległym do powierzchni anod. W tym też celu skonstruowano odpowiednie urządzenie widoczne na rycinach 5 i 6.

Płytki katodowe *k*, przymocowane były do ramy *b*, która uzyskiwała ruch postępowo-



Rycina 4.

Zdjęcie osadów z serji IV (gęstość katodowa $4,3 \text{ A/dm}^2$). Osady wydzielone kolejno, od lewej strony, z roztworów zawierających 0%, 2%, 8% i 15% *Al*.

wahadłowy od wykorbionego wału *d* przy pomocy korbowodu *e*. Wał *d* wykonywał 300 obr/min , wykorbienie jego wynosiło 15 mm . Rama *b*, sporządzona z żelaznego płaskownika, posiadała siedem poprzeczek *f*, do których przyśrubowane były ebonitowe nasadki *g*, do nich cynkowe uchwyty *h* płytek katodowych. Rama prowadzona była na żelaznych wspornikach *i*, złączonych na jednym końcu z jej bokami, na drugim ze statywem *s*. Napęd uzyskiwano przez transmisję pasową

z motoru elektrycznego. Elektrolizery, wycelowane na 800 cm^3 , umieszczone były w wannie żelaznej *n*, w której unieruchomiano je przy pomocy drewnianych wkładek. Anody *a* przymocowane były do odpowiednio wygiętych płaskowników miedzianych, spo-

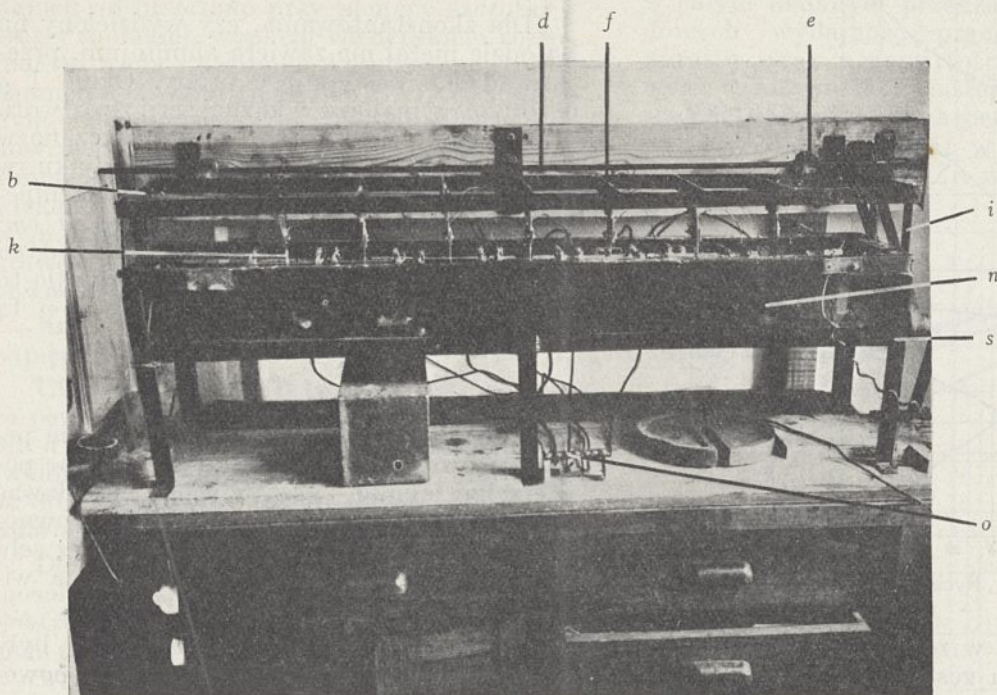
czywających na krawędziach wanierek. Katodę każdego elektrolizera spięto giętką linką miedzianą z anodą sąsiedniego. Dla udogodnienia pomiarów napięcia na końcówkach każdego elektrolizera, odprowadzono ze wszystkich uzbrojeń anodowych, a jednego tyl-

ko katodowego, przewody do gniazdek metalowych, umieszczonych na wspólnej płycie ebonitowej *o*. Dla odczytu napięcia wystarczało zatem włączyć wtyczki woltomierza do odpowiednich gniazdek.

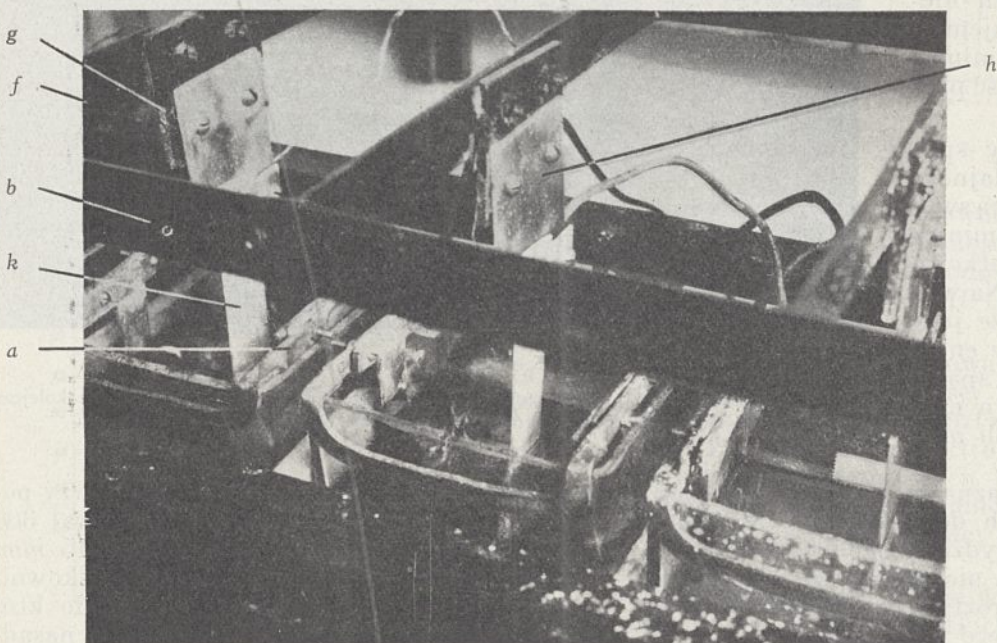
Płytki aluminiowe wygładzono mechanicznie, przy czym najpierw je szlifowano na tarczy filcowej oblepionej szmerglem, zkolei na szczotce z trawy morskiej przy użyciu pasty pumeksowej, wkońcu zaś polerowano na suknie, smarowanym kompozycją z wapnem wiedeńskim.

W tej części pracy przeprowadzono dwie serie doświadczeń: dla gęstości katodowych $3,3 \text{ A/dm}^2$ i $2,5 \text{ A/dm}^2$. Dane doświadczalne i wyniki obliczeń z pomiarów zgrupowane są w tablicy 1 i 2.

W serji I (gęstość katodowa $3,3 \text{ A/dm}^2$) uzewnętrzni się już wyraźny wpływ soli aluminjowych na postać wydzielonego cynku. Powłoka otrzymana



Rycina 5.

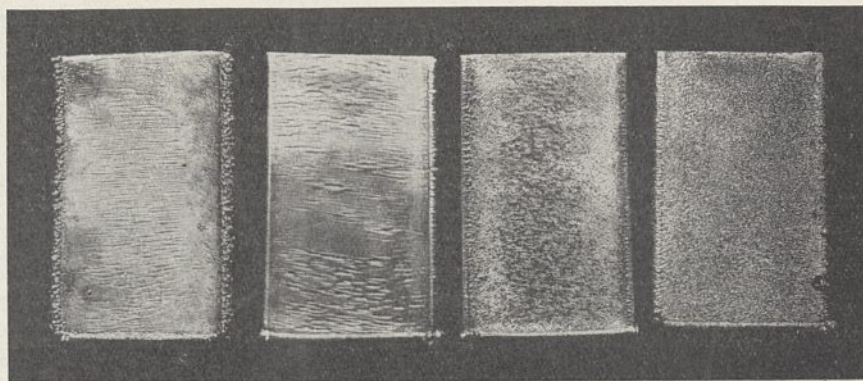


Rycina 6.

Urządzenia do usuwania pęcherzyków wodoru: *k* — płytka katodowa, *b* — rama, *d* — wał, *e* — korbówód, *f* — poprzeczki, *g* — nasadki ebonitowe, *h* — uchwyty cynkowe, *i* — wsporniki, *a* — anoda, *n* — wanna dla elektrolizerów, *s* — statyw, *o* — płytka ebonitowa.

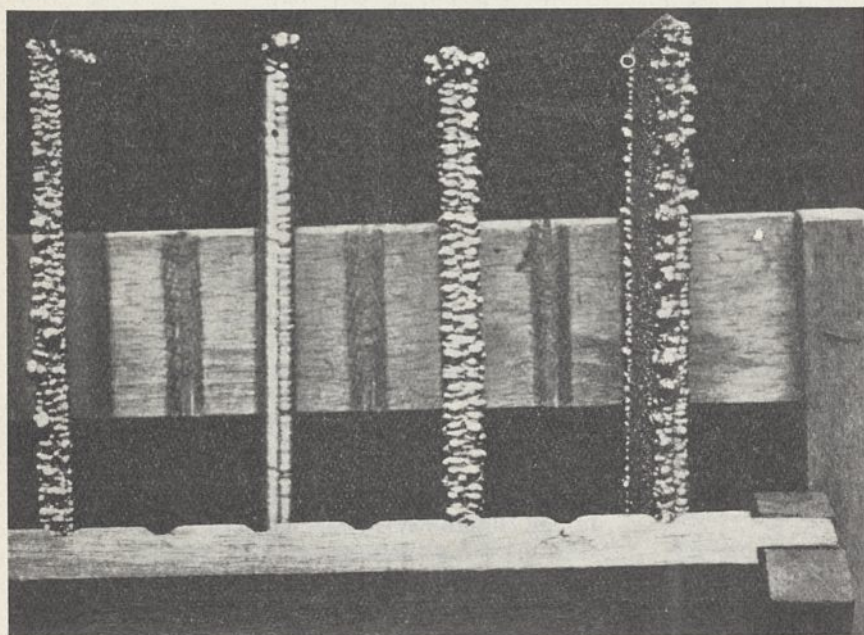
na w kąpeli zawierającej 0,1% Al (patrz rycina 7), wyróżnia się spoistością i brakiem widocznych gołem okiem por. Charakterystyczne są przytem krawędzie tej płytki (rycina 8) nie posiadające żadnych odrostów. Następne osady pogarszają się wraz ze stężeniem soli aluminjowych w sposób uwidoczniiony na rycinie 7.

Uwagę naszą zwróciły charakterystyczne zmarszczki, biegnące wzdłuż płytki Nr. 2 (na rycinie 7), nie sięgające przeważnie jej kra-



Rycina 7.

Zdjęcia osadów z serii V. Nr. 1, 2, 5, 6 (od lewej strony).



Rycina 8.

Zdjęcia krawędzi katod z serii V. Nr. 1, 2, 5, 6 (od lewej strony).

wędzi. Zjawisko to wytłumaczono sobie ślizganiem się pęcherzyków wodoru po powierzchni katody, w czasie jej ruchu z których usuwane były całkowicie tylko ośrodki gazowe, znajdujące się na krawędziach płytek. Z tego też powodu użyte do następnego doświadczenia płytki były dwukrotnie węższe, w wyniku czego otrzymano osady bez rowków (p. niżej).

Wydajność prądowa (wogóle bardzo duża) wzrasta o ok 4% dla 0,1% Al, utrzymuje się na tym poziomie dla osadów wydzielonych z roztworów zawierających do ok 6% Al, dla ostatniej zaś próbki (10% Al) spada o ok 6%. Ilustruje to wyraźnie wykres 9, który podaje zmiany wydajności prądowej w % w zależ-

TABLICA I.

Gęstość katodowa 3,3 A/dm². Ilość przepuszczonej elektryczności: 28,62 A. G. Czas trwania elektrolizy: 16 godz. Temperatura pokojowa (16°).

Nr.	% Al w stosunku do Zn	Waga wydzielonego Zn w g	Wydajność prądowa w %
1	0	32,626	94,99
2	0,1	34,065	99,18
3	1	34,180	99,52
4	1,5	34,968	99,90
5	6	34,068	99,19
6	10	32,019	93,23

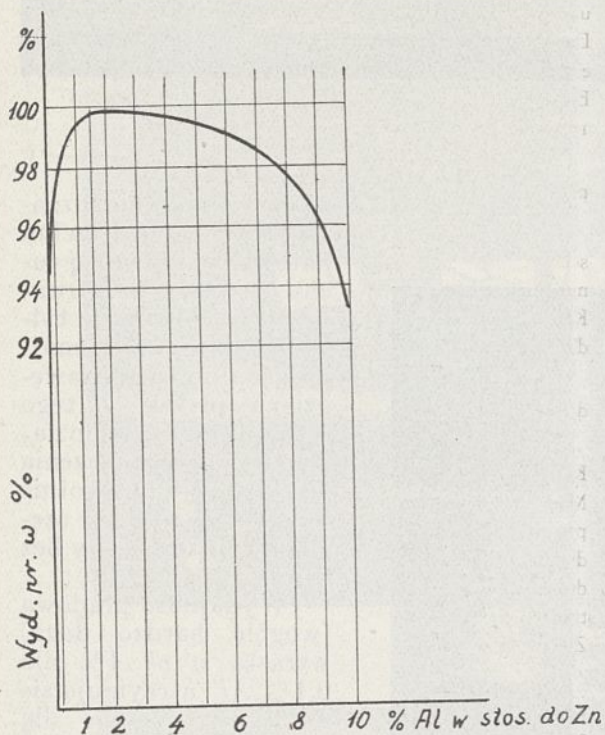
TABLICA II.

Gęstość katodowa 2,5 A/dm². Ilość przepuszczonej elektryczności 13,54 A. G. Czas trwania elektrolizy 13 godz. Temperatura pokojowa (16°).

Nr.	% Al w stosunku do Zn	Waga wydzielonego Zn w g	Wydajność prądowa w %
1	0	15,969	96,78
2	0,3	16,239	98,42
3	1	16,251	98,50
4	2	16,167	97,98
5	5	15,902	96,37
6	11	15,706	95,19

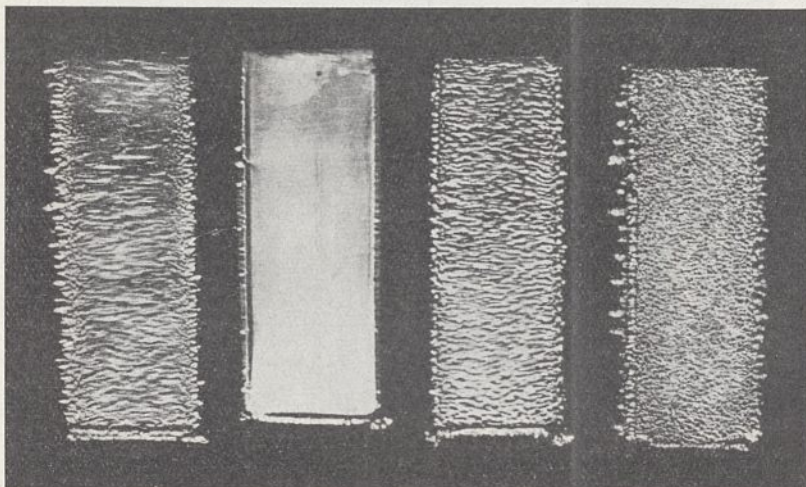
ności od stężenia *Al* podanego w % w stosunku do początkowej zawartości *Zn* w elektrolicie.

Druga serja doświadczeń dała bardzo dobre wyniki i potwierdziła całkowicie uprzednie obserwacje. Osad wydzielony z kąpeli o małej zawartości *Al* (0,3%) posiada postać wybitnie różniącą się od masywów otrzymanych z kąpeli niezawierającej soli aluminjowej, jak i posiadającej jej duże ilości. Po-



Rycina 9.

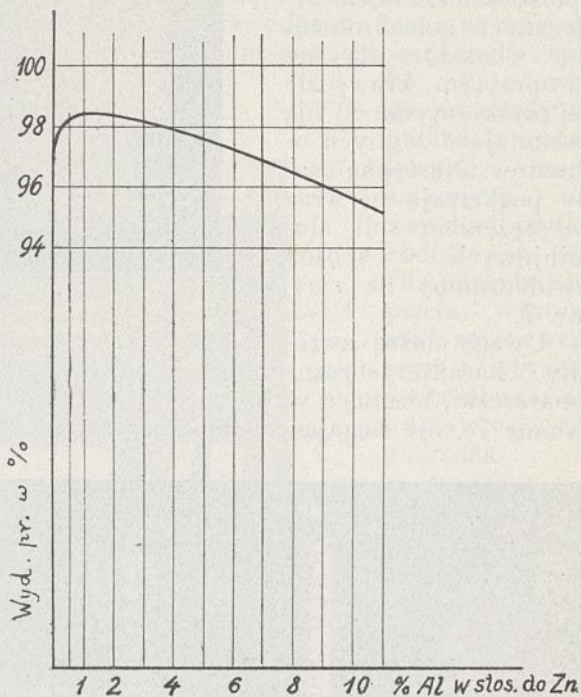
wierzchnia płytki drugiej na rycinie 10 jest zupełnie gładka, na krawędziach osad jest spisty, bez odrostów.



Rycina 10.

Zdjęcia osadów z serji VI. Nr. 1, 2, 5, 6 (od lewej strony).

Wydajność prądowa początkowo wzrasta (dla 0,3% i 1% *Al*), następnie równomiernie spada. Przedstawia to wykres 11 wyrażający



Rycina 11.

zmiany wydajności prądowej w % w zależności od stężenia *Al*, podanego w % w stosunku do początkowej zawartości *Zn* w elektrolicie.

Streszczenie i wnioski

Poddano elektrolizie roztwory, zawierające początkowo w litrze 90 g *Zn* w postaci siarczanu i 3,3 g wolnego H_2SO_4 ; proces ten prowadzono do wyczerpania około 30% metalu. Anody stosowano ołowiane, cynk wydzielano na płytkach aluminjowych. Zbadano wpływ dodatków siarczanu aluminium w przedziale gęstości katodowych 1 — 4,3 A/dm² na wydajność prądową, jednostkowe zużycie energii, postać i czystość wydzielanego produktu.

Stwierdzono, że w odróżnieniu od metali bardziej szlachetnych niż cynk, które w każdej ilości wpływają szkodliwie na przebieg omawianego procesu, mały dodatek *Al* zwiększa wydajność prądową i polepsza postać wydzielanego metalu. Znaczniejsze natomiast ilości soli aluminjowych odbijają się bardzo ujemnie na procesie elek-

trolizy, a przy stężeniach, ponad 10% *Al* w stosunku do *Zn*, wywołują wręcz takie działanie jak np. *Co*.

Dla wytłumaczenia tych zjawisk wysunięto dwie hipotezy:

1) Szkodliwy wpływ znacznych ilości soli aluminiowych możnaby wytłumaczyć jednocześnie wydzielaniem się aluminium obok cynku i tworzeniem się na katodzie ośrodków stopu *Al—Zn*, szlachetniejszego od swych składników. Występowałyby wówczas objawy korozji, wywołanej działaniem ogniw lokalnych.

2) Możliwym jest również, że na katodzie wydziela się wyłącznie stop *Al—Zn*. Należałoby wówczas przyjąć, że przy małych zawartościach *Al* w roztworze, posiada on skład i charakter, warunkujący występowanie na jego powierzchni wyższego nad napięcia niż na cynku. Przy dużych zaś koncentracjach mógłby się tworzyć stop o innym stosunku składników i innym charakterze. Możliwoby nie wiązać tych zagadnień z rozważaniami o nad napięciu, a przypuścić, że stop ten wysyła do elektrolitu jony sprzężone aluminowo-cynkowe o innej prężności roztwórczej, aniżeli te metale oddzielnie.

W wyniku doświadczeń stwierdzono, że:

1) Mały dodatek soli aluminiowych około 1% *Al* w stosunku do *Zn*, wpływa bardzo korzystnie na postać elektrolitycznie wydzielanego cynku. W odpowiednich pozatem warunkach fizycznych, otrzymuje się osady gładkie, spoiste i pozbawione odrostów nawet na krawędziach płyt katodowych.

2) Dodatni wpływ małego dodatku soli *Al* jest niweczony przez gromadzące się na powierzchni katody pęcherzyki wodoru, które w wypadku niestaranego ich usuwania tworzą ośrodki izolujące i powodują porowatość osadu.

3) Mały dodatek soli aluminiowych, poniżej 4% *Al* w stosunku do *Zn*, zwiększa nieco wydajność prądową w całym odcinku zbadanych gęstości katodowych. W miarę dalszego wzrostu (t. j. powyżej 4%) stężenia *Al* następuje równomierny spadek wydajności prądowej.

4) Jednakowe prawie wydajności prądowe posiadają przy wszystkich zbadanych gęstościach katodowych, roztwory zawierające 0% i 4% *Al*.

ZUSAMMENFASSUNG.

Es wurden Lösungen, welche anfänglich 90 g/l *Zn* als Sulfat und 3,3 g freier Schwefelsäure enthielten, der Elektrolyse bis zur Erschöpfung von ca 30% des Metalls unterzogen. Das *Zn* wurde auf Aluminiumplättchen abge-

schieden; Anodenmaterial war Blei. Es wurde, innerhalb des Abschnittes von 1—4,3 A/dm² Stromdichte auf der Kathode, der Einfluss von Zugaben von Aluminiumsulfat auf die Stromausbeute, den Energieverbrauch pro kg abgeschiedenen Metalls, sowie auf die Form und Reinheit des Produktes geprüft.

Es wurde festgestellt, dass zum Unterschiede von Metallen, die edler als *Zn* sind, und welche in jedem Mengenverhältnis den besprochenen Prozess ungünstig beeinflussen, kleine Zugaben von *Al* die Stromausbeute erhöhen und die Form der Ausscheidung des Metalls verbessern. Dagegen üben grössere Zutaten von Aluminiumsalzen einen sehr ungünstigen Einfluss auf den Verlauf der Elektrolyse aus, und wirken, bei Konzentrationen von über 10% *Al* im Verhältnis zu *Zn*, geradezu so wie z.B. *Co*.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen werden zwei Hypothesen vorgeschlagen:

1) Die schädliche Wirkung erheblicherer Aluminiumsalzmengen liesse sich dadurch erklären, das sich das Aluminium gleichzeitig neben Zink ausscheidet und so auf der Kathode Nester einer *Al—Zn*-Legierung gebildet werden, die edler als ihre Komponenten ist.

Es würde dann also ein Fall von Korrosion durch die Wirkung von Lokalelementen vorliegen.

2) Andererseits ist es auch möglich, das sich auf der Kathode ausschliesslich die Legierung *Al—Zn* ausscheidet. Man müsste dann annehmen, dass, bei kleinen Aluminiumprozenten in der Lösung, Zusammensetzung und Charakter dieser Legierung das Auftreten einer Ueberspannung bedingen, die höher ist als beim Zink. Bei hohen Konzentrationen dagegen müsste eine Legierung von anderem Zusammensetzungsverhältnis entstehen.

Es ist aber nicht nötig diese Frage mit der Ueberspannung in Verbindung zu bringen. Man könnte auch annehmen, dass die erwähnte Legierung komplexe Aluminium-Zink-Ionen in die Lösung schiebt, welche einen anderen Lösungsdruck besitzen, als jedes dieser Metalle allein.

Die durchgeführten Versuche erweisen folgendes:

1) Eine kleine Zugabe von Aluminiumsalzen, ca 1% *Al* im Verhältnis zu *Zn*, übt einen sehr vorteilhaften Einfluss auf die Form des elektrolytisch abgeschiedenen Zinks aus. Wenn im übrigen die physikalischen Bedingungen entsprechend gewährt werden, so erhält man glatte, festgefügte und auch an den Kanten der Kathodenplatten auswuchsfreie Absetzungen.

2) Die vorteilhafte Wirkung der kleinen Zugaben von *Al*-Salzen wird aufgehoben durch die Ansammlung von Wasserstoffbläschen auf der Oberfläche der Kathode, welche, wenn sie nicht sorgfältig entfernt werden, isolierend wirken und Ursache einer schwammigen Abscheidung sind.

3) Innerhalb des ganzen durchgeprüften Abschnittes von Kathodendichten erhöht eine kleine Zugabe von Aluminiumsalzen, die unterhalb von 4% *Al*, auf *Zn* gerechnet, bleibt, etwas die Stromausbeute. Steigen die *Al*-Konzentrationen weiter, d. h. über 4% hinaus, so erfolgt ein gleichmässiger Abfall der Stromausbeute.

4) Lösungen von 0% und 4% *Al* zeigen fast gleiche Stromausbeuten bei allen geprüften Kathodendichten.

Pracownia i szkoła.

Laboratoire et enseignement.

WISKOZYMETR STEINERA.

Na Kongresie Naftowym, który odbył się w lipcu r. b. w Londynie demonstrowano trzy nowe wiskozymetry. Wiskozymetr Ubbelohdego, Höpplera i Steinera. Wszystkie te wiskozymetry dają wyraz dążności do zastąpienia wiskozymetrów, pomiary którymi dają wartości wiskozy w jednostkach konwencyjnych, wiskozymetrami, które mierzą wiskozę prawdziwą, t. j. kinematyczną i podają ją w jednostkach systemu CGS t. j. centystokach.

Chcę zwrócić tu specjalną uwagę na wiskozymetr Steinera, ponieważ z trzech wymienionych wiskozymetrów jest najmniej skomplikowany i, co w dzisiejszych czasach kryzysu też jest zaletą niemałą, jest z tych trzech wiskozymetrów najtańszy.

Główną częścią składową wiskozymetru Steinera jest rurka pomiarowa. Rurka ta ze specjalnego szkła jest jaknajdokładniej wykalibrowana. Na niej widnieją trzy marki, oznaczone o, 1, 2. Ta rurka pomiarowa otoczona jest szerokim płaszczem ze specjalnego szkła pyreksowego. Pomiędzy tym płaszczem, a rurką pomiarową znajduje się kąpiel glicerynowa, która sama ogrzana, służy do przeniesienia ciepła na olej zawarty w rurce pomiarowej. Każdoczesną temperaturę tej kąpeli glicerynowej, a zarazem oleju w rurce pomiarowej — jest ona, jak to sprawdzono, identyczna z powodu stosunkowo małej ilości oleju w rurce pomiarowej i znacznej ilości gliceryny w kąpeli grzejącej — odczytać można na termometrze przytwierdzonym w specjalny sposób do rurki pomiarowej. O tej ostatniej powiedzieć jeszcze należy, że jest obustronnie zamknięta szklanymi koreczkami, dokładnie w nią wszlifowanymi.

Pomiaru dokonuje się jak następuje:

Do rurki pomiarowej wlewa się 5 — 6 cm^3 oleju, a więc ilość znikomą w stosunku do innych wiskozymetrów, potrze-

bujących 50 — 400 cm^3 oleju. Następnie instrument kładzie się na siatce drucianej i ogrzewa palnikiem gazowym lub spirytusowym, lub też na płycie elektrycznej. Ogrzewszy do zamierzonej temperatury zdejmuje się instrument i obracając kilkakrotnie przez przemieszanie kąpeli a temsamem i oleju w rurce pomiarowej osiąga się dokładne i jednostajne ogrzanie tego ostatniego. Następnie uskutecznia się pomiar zwieszając pionowo instrument; ułatwia to zawieszenie Kardana, w które instrument jest zaopatrzony. Następnie mierzy się czas, jaki potrzebuje zawarta w rurce pomiarowej bańka powietrza do przejścia przestrzeni między znakiem o, a znakiem 2, umieszczonemi na rurce pomiarowej i odczytuje równocześnie temperaturę.

Z tablicy dołączonej do każdego instrumentu odczytuje się wartość wiskozy w centystokach, które następnie według diagramu przeliczyć można na którekolwiek jednostki konwencyjne, jak stopnie Englera, sekundy Redwooda i t. d.

Temperatura kąpeli glicerynowej, a zatem też i oleju zwolna spada. Co dwie minuty dokonać można pomiaru, tak że w przeciągu 20 minut otrzymuje się dokładny obraz przebiegu krzywej wiskozy danego oleju.

Wyniki pomiarów wykreślić można na specjalnym papierze, otrzymując w ten sposób diagram a temsamem obraz całego przebiegu wiskozy w zależności od temperatury.

W czasie więc, który jest potrzebny przy użyciu innego wiskozymetru do dokonania pomiaru wiskozy przy jednej temperaturze, wiskozymetrem Steinera zmierzyć można wiskozę przy wielu temperaturach i otrzymać w ten sposób przebieg krzywej wiskozy danego oleju. To zaś jest rzeczą ważną, gdyż wiemy, że istnieją zespoły olejów, których wiskozą przy jednej temperaturze, powiedzmy przy 50⁰ jest identyczna, które posiadają jednak dwie zupełnie odmienne krzywe wiskozy, co przy ich zastosowaniu ma wielkie znaczenie.

Dr. Edward Erdheim, Drohobycz.

Wiadomości bieżące.

Nouvelles du jour.

Związek Inżynierów Chemików R. P. Zarząd Główny zmienił swoją siedzibę. Nowy adres: Aleje Ujazdowskie 47, m. 5, tel. 9-70-90. Godziny urzędowania: 18 — 19 codziennie prócz sobót i świąt.

VII. Zjazd Naftowy odbędzie się w dniach 15, 16 i 17 grudnia 1933 roku w Borysławiu.

W programie są m. i. następujące referaty:

Inż. D. Wandycz: „Przemysł naftowy na tle ostatnich rozporządzeń”. Dr. B. Wojciechowski: „Polska polityka naftowa wczoraj, dziś i jutro”. Inż. S. Sulimirski: „Kierunki pracy technicznej w przemyśle naftowym w obecnych warunkach gospodarczych”. Dr. S. Schätzel: „Reglamentacja przemysłu naftowego u nas i zagranicą”. Dr. I. Wygard: „Kryzysowe środki zaradcze”. Inż. A. Richter: „Analiza gazolin według metody Podbielniaka”. Inż. J. Sereda: „Odpadki rafinacyjne i ich zużytkowanie”. Inż. E. Neyma-

nówna: „Fizyko-chemiczne własności sulfokwasów naftowych”. Prof. Dr. K. Kling i B. Więclawek: „O frakcjonowaniu mieszanin niskowrzących węglowodorów”. R. Orel: „O zachowaniu się olejów smarowych w silnikach samochodowych”. Inż. J. Oberfeld: „Błędy pomiaru wskutek przechylenia zbiorników mierniczych”. Inż. Z. Fleszarówna: „Ze studjów nad zdolnością uleńniania się olejów mineralnych”. Dr. T. Nowosielski: „Paliwa płynne w świetle najnowszych badań”. Dr. Inż. A. Szayna: „Rozpad termiczny węglowodorów”. F. Limbach: „Konstrukcja nawierzchni asfaltowych przy użyciu asfaltu parafinowego”. Dr. K. Winkler: „Aktualne linje rozwoju nauki i techniki rafineryjnej w St. Zj. A. Pn.”. Inż. S. Rachwał: „Pobór próbek z cystern i beczkowozów”. Dr. A. Różycki: „Wyniki dotychczasowych badań Państw. Inst. Geolog. nad łupkami bitumicznymi w Polsce”. Inż. S. Niementowski: „Przemysł rafineryjny w Z. S. R. R.”. Inż. P. Tułacz: „Budowa nowoczesnych

rurociągów gazowych". Inż. T. Dryś: „Z działalności Poradni psychotechnicznej w Boryslawiu". Instytut Gazowy, Komunikaty: „Palniki i paleniska dla gazu ziemnego”, „Nowy typ gazowego grzejnika wodnego”.

Zjazd Inżynierów Bezpieczeństwa odbędzie się w dn. 14 i 15 grudnia 1933 w Warszawie w Państwowej Szkole Higieny (ul. Chocimska 24).

Program Zjazdu jest następujący:

Dyr. K. Kornilowicz: Otwarcie Zjazdu. — Inż. J. Swidziński: Organizacja bezpieczeństwa pracy na terenie zakładów i wytwórni wojskowych. — Inż. R. Siennicki: Organizacja służby bezpieczeństwa w fabr. mech. „Ursus”, P. Zakł. Inż. — Inż. W. Drozdowski: System organizacji i propagandy bezpieczeństwa stosowany w przedsiębiorstwach hutniczych woj. Śląskiego. — Inż. J. Gronwald: System organizacji i propagandy bezpieczeństwa stosowany w zakładach Ostrowieckich. — Inż. W. Młodzianowski: Rola gospodarki materiałem ludzkim i naukowej organizacji przy organizacji i rozwoju służby bezpieczeństwa. — Inż. dr. H. Broniatowski: Rola uświadomienia personelu technicznego i robotniczego dla bezpieczeństwa pracy w przemyśle chemicznym. — Dr. B. Nowakowski: Zwiedzenie Państwowego Zakładu Higieny. — Inż. A. Mazurkiewicz: Problemy organizacji służby bezpieczeństwa. — Inż. J. Podoski: Organizacja służby bezpieczeństwa w niektórych fabrykach amerykańskich. — Dr. B. Nowakowski: Znaczenie organizacji pomocy lekarskiej w akcji bezpieczeństwa. — Inż. A. Mazurkiewicz i inż. J. Podoski: Charakterystyka organizacji i działalności niektórych instytucji poświęconych sprawie bezpieczeństwa pracy zagranicą: Austria, Czechosłowacja i Stany Zjednoczone A. P. Pokaz plakatów ostrzegawczych i literatury w I. S. S. W. Adamiecki: Gospodarcze znaczenie bezpieczeństwa pracy. — Dyr. K. Kornilowicz: Wytyczne dalszej współpracy w akcji bezpieczeństwa. Zamknięcie Zjazdu. Otwarcie Muzeum Przemysłu i Techniki, Krakowskie Przedmieście 66.

Zrzeszenie Gazowników i Wodociągowców Polskich. Sekcja Gazownicza zamierza przystąpić do wydania książki: *Ćwiczenia szkolne z dziedziny węgla kamiennego i gazu węglowego* napisanej przez dra inż. Jarosława Dolińskiego.

Jest to praca, która otrzymała I nagrodę na konkursie ogłoszonym przez Zrzeszenie Gazowników i Wodociągowców Polskich.

Zadaniem tego podręcznika jest dać nauczycielowi w zwartej formie możliwie dużo materiału do prowadzenia lekcji o gazie. Materiał ten składa się z doświadczeń robionych przez nauczyciela i ćwiczeń wykonywanych przez uczniów. Pewne grupy tych doświadczeń i ćwiczeń poprzedzają objaśnienia. Całość utrzymana jest na poziomie szkoły średniej, nie trudno jednak spopularyzować pewne doświadczenia uczniom młodszym.

Książka objętości 64 stron, ilustrowana 41 rysunkami, zawierać będzie następujące rozdziały: Powstanie węgla kamiennego. Węgiel w Polsce. Węgiel kamienny jako surowiec chemiczny. Gazownictwo (piecownia, chłodzenie, płókanie, oczyszczanie, mierzenie i rozprowadzanie gazu). Produkty gazowania węgla (gaz węglowy, smoła, woda amonjakalna; tekst tego rozdziału zawiera 11 ćwiczeń i 7 doświadczeń). Gaz jako źródło ciepła (w tym rozdziale 16 ćwiczeń). Gaz jako źródło światła.

Rozpowszechnienie książeczki tego typu leży w interesie gazownictwa, gdyż najwłaściwszą drogą popularyzacji gazu w społeczeństwie jest zapoznanie z nim młodzieży w czasie nauki szkolnej.

Mamy tu nowy, świetnie pomyślany typ propagandy, docierającej drogą rzeczowych wyjaśnień i pouczeń do najszerszych warstw społeczeństwa, a zarazem propagandy przewidującej, obliczonej na skuteczne działanie jeszcze po długim czasie. Wreszcie podkreślić należy fakt, że książka propagandowa ma iść na rękę potrzebom istniejącym wśród nauczycielstwa a ułatwiając pracę pedagogiczną i podejmując pewien trud za nauczyciela staje się ona pożyteczną dla niego i z pewnością do kosza nie powędruje, lecz znajdzie się w biblioteczkach szkolnej lub nauczycielskiej i tam zadanie swoje spełniać będzie przez długie lata. Życzyliby tylko należało żeby wydawnictwo to doszło do skutku i osiągnęło jak największą liczbę egzemplarzy.

Oleje rybne stosuje się coraz więcej w przemyśle farb i lakierów po oczyszczeniu, np. przez wymrażanie w -15° przez tydzień. Podług Rochera i Harrisona dają one powłokę elastyczną i ciągliwą, nieprzepuszczalną, oporną na ciepło i wycieranie kredą, dobrze się trzymającą także i w morskim klimacie.

Czyszczenie wody wodociągowej za pomocą ozonowania zamierza przeprowadzić miejski urząd wodny w Londynie. Wiadomo, że instalacja taka pracowała już przed wojną w Leningradzie. Próby podjęte na małą skalę w Londynie były zadowalające. Koszty obliczają na 1 f. sterl. na 4543 m³ wody. Chlorowanie jest tańsze lecz woda ozonowana jest lepsza w smaku i wyglądzie.

Olej antracenyowy znalazł zastosowanie do ochrony drzew owocowych pod postacią 70% emulsji, którą dodaje się do wody w ilości 12%, lub w emulsji z t. zw. cieczą bordoską podług następującej recepty: wody 98 l, oleju antracenyowego 8 l, siarczanu miedzi 2 kg, wapna gaszonego 3 kg. Okazuje się jednak, że olej antracenyowy winien zawierać do tego celu jak najmniej fenolu, podczas gdy obecność wyższych fenoli jest pożądana. Stosuje się takie mieszaniny za pomocą rozpylania pod ciśnieniem wystarczającym, aby ciecz dotarła w szczeliny. Po ukazaniu się pierwszych oznak wiosennego rozwoju, środka tego już nie należy stosować. Podobno takie opryskiwanie chroni również pnie drzewne przed ogryzaniem przez zające i myszy. Również ziarno można ochronić w ten sposób przed myszami i ptactwem; 1 kg oleju antracenyowego lub smoły wystarczy do zabezpieczenia 100 kg ziarna siewnego.

Światło neonowe przy dodatku par rtęci daje, wiadomo, światło prawie białe, lecz przy przejściu do niskich napięć i wysokich amperów następowała szybka okluzja gazów i spadek ciśnienia tak wielki, że lampy przestawały działać. A. Claud rozwiązał problem przez powleczenie katody warstwą potasu, co równocześnie zredukowało stratę woltażu na katodzie ze 100 V na 2—3 V, oraz przez zastosowanie anod silnie się ogrzewających. Może więc niezadługo nowe światło pocznie wypierać „starożytnie” żarówki drucikowe. Badania prowadzone są również w innym kierunku, mianowicie dla mieszanin par rtęci z neonem i ksenonem, co jednak wymaga rozwiązania problemu stosowania w lampach prądów wysokiego napięcia.

Książki i czasopisma nadesłane do Redakcji

Livres et journaux envoyés à la rédaction

Profesorowi **Eugenjuszowi Romerowi** znakomitemu uczonemu, w holdzie złożyło Polskie Towarzystwo Przyrodników imienia Kopernika zeszyt I—IV tomu LVII rocznika 1932 „Kosmosu”. Z interesujących chemika prac w tym zeszycie wymienimy pracę M. Puchalika p. t. *Własności polarne naftalenu i jego pochodnych*, oraz polemikę pomiędzy pp. Profesorami W. Vorbrodtem, J. Tokarskim a S. Krzemieniewskim w sprawie fosforitów niezwisłych.

Malcolm Ross oraz **William Spragen i Mauric Holland**. *Profitable Practice in Industrial Research*. (Praca zbiorowa sub auspiciis Narodowej Rady Badawczej). Wydanie Harper—Brothers. Nowy York i Londyn 1932 r. 269 stron; cena 4 dolary.

Jak popularna jest doniosłość pracy badawczej w Stanach Zjednoczonych widzimy z ciągłych wiadomości w czasopismach o budowie i rozbudowie nowych instytutów badawczych nawet obecnie w dobie kryzysu, jak również z licznych artykułów dotyczących samej pracy badawczej jej organizacji i zadań. Wspomniana książka jest syntezą poglądów sfer rządzących przemysłem amerykańskim na pracę badawczą. Składa się ona z 14 rozdziałów, stanowiących oddzielne artykuły, napisane przez kierowników największych instytutów badawczych, lub koncernów przemysłowych posiadających własne placówki badawcze. Redakcja (z ramienia Narodowej Rady Badawczej) uszeregowala artykuły według treści zaopatrując je w skróty podkreślające zasadnicze myśli.

Pierwsze rozdziały dotyczą teorii pracy badawczej, a więc omawiają potrzebę jej istnienia, charakter, cel i warunki powodzenia. Następne dotyczą organizacji, oraz omawiają najważniejsze placówki w Stanach Zjednoczonych i poza Stanami. Przedostatni dotyczy doboru pracowników, ostatni zaś omawia pracę czysto naukową i jej stosunek do badań przemysłowych.

Przed czytelnikiem przesuwają się obrazy ogromnych gmachów, w których tysiące uczonych pracowników stara się ujarzmić prawa natury w imię ideału, którego hasłem jest „business”. Głębokie jednak zrozumienie szans powodzenia, zmusza do pielęgnowania nauki czystej, na którą również nie szczędzi się pracy i dolarów.

Zasadnicze myśli powtarzające się wielokrotnie w poszczególnych artykułach są tak słuszne i tak oczywiste, że dziwnem się wydaje, jak obce są naszemu przemysłowi. Dopiero zastanowienie się nad różnicą skali przemysłu naszego i amerykańskiego uprzytomni czytelnikowi dla czego praca badawcza u nas tak małą odgrywa rolę.

Nawiasem warto wspomnieć o opisanej w tej książce historii pewnego stołu laboratoryjnego, na którym powstała pierwsza ekonomiczna żarówka metalowa, pierwsza wysokoprężna lampa nadawcza, pierwsza lampa odbiorcza wysokiej sprawności (druć pokryty torem), oraz urządzenie do wytwarzania wodoru atomowego, które ma obecnie coraz większe zastosowanie do spawania — ale też był to prawdopodobnie stół Langmuira.

W. Hennel

Marek Piekarski inż. chem. *O klejach zwierzęcych. Kleje skórne i kostne. (Własności stosowania, metody badania)*. Warszawa 1933. Nakładem Towarzystwa Zakładów Chemicznych „Strem” Sp. Akc. str. 20. 8^o.

Przykład rozumnej propagandy towaru, a przytem rzetelna przysługa oddana odbiorcy, dla którego książeczka jest przeznaczona. Oto jej działy: Ogólne dane o klejach zwierzęcych. Cechy zewnętrzne klejów zwierzęcych. Przechowywanie kleju. Wybór odpowiedniego gatunku kleju. Rozpuszczanie kleju tabliczkowego. Zalety i sposób rozpuszczania kleju mielonego. Badanie kleju. Badanie kleju metodą inżyniera M. Piekarskiego. Skala gatunków kleju kostnego, żelatyny i kleju skórno. Normy dla produktów klejowych marki „Strem”.

Henri Trolle ing. chim. *Contribution a l'analyse des substances toxiques et des stupéfiants: Sur la découverte de la non-spécificité des réactions chimiques employées pour déceler la présence du chanvre indien ou hachich et dérivés*. Kair. 1933, str. 21. 50.

Chodzi o metodę Dr. Beam'a ustaloną w farmakopejach jako odczyn na składnik czynny konopi indyjskich, *cannabis indica*, lub haszyszu. Metoda polega na ekstrakcji eterem naftowym i odparowaniu ekstraktu. Pozostałość ma dać z kroplami alkoholowego KOH zabarwienie purpurcwe. Autor stwierdził, że reakcja ta zachodzi nie we wszystkich wypadkach obecności haszyszu, a odwrotnie pojawia się i przy innych ekstraktach roślinnych, powinna więc zostać skreślona z farmakopej, aby nie prowadziła do poważnych omyłek prawnych.

Andrzej Mazurkiewicz i Aleksander Grużewski: *Zagadnienie statystyki wypadkowej ze stanowiska akcji zapobiegawczej*. Warszawa 1933. Instytut Spraw Społecznych. Sprawy Bezpieczeństwa i Higjenu Pracy Nr. 3 str. 160. 8^o cena Zł. 4.—

Praca podstawowa jeśli idzie o cel walki z wypadkami w przemyśle. Nosi ona jednak z natury rzeczy charakter inicjatorski i zawiera dane historyczne, i argumenty za potrzebą zorganizowanego wysiłku w tej dziedzinie, a oprócz właściwej systematyki pojęć i klasyfikacji, niejedne dane ze statystyki zagranicznej i krajowej, wzory do obliczeń statystycznych, przykłady ustawodawstwa i organizacji zagranicznej i własne projekty. Uświadamia ona całą wagę zagadnienia i korzyść z podjęcia planowej walki z niebezpieczeństwami przemysłowej pracy i podaje zasadnicze drogi ku temu celowi. Kierownik przemysłowy z przeczytania jej wyniesie tę korzyść, że wypełniania kwestjonariuszy, które zapewne spadnie na jego barki, będzie się mógł podjąć z całą świadomością społecznych jego skutków, nie uważając tego obowiązku za niepotrzebną szukanę.

Tytuł pracy nie bardzo szczęśliwy. Autor ma przecież na myśli statystykę systematyczną nie wypadkową; winno więc być: „statystyka wypadków”.

D'Ans. *Die Lösungsgleichgewichte ...* (p. str. 253).

Na podstawie pisemnego wyjaśnienia p. prof. D'Ans'a, w sprawie mojej notatki, co do jego książki („Przemysł Chemiczny” zeszyt październikowy) winieniem podać, że moje twierdzenie, iż izoterma układu $K_2Cl_2 + MgSO_4 = K_2SO_4 + MgCl_2$ nie zgadza się z politermą, nie jest słuszne i że zachodzi zatem całkowita zgodność między niemi.

Dr. L.