



A 1255 II

BIBLIOTEKA
Instytutów Chemicznych
Uniwersytetu Politechniki
we Wrocławiu
1

1934

STYCZEŃ

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO
I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

ROCZNIK 18

ORAZ
WIADOMOŚCI PRZEMYSŁU
CHEMICZNEGO

ORGAN ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO
RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

ROCZNIK 9



BIBLIOTEKA
Instytutów Chemicznych
Uniwersytetu Politechniki
we WROCŁAWIU

Nr. Lus. 2157.

TREŚĆ:

SOMMAIRE:

TADEUSZ KUCZYŃSKI: Zagadnienia przeróbki surowców potasowych w Polsce	1	TADEUSZ KUCZYŃSKI: Problèmes des différents procédés de raffinage des sels de potassium en Pologne	1
Inż. TADEUSZ PIECHOWICZ: Wpływ stężenia na prędkość opadania zewiesin	4	Ing. TADEUSZ PIECHOWICZ: Influence de la concentration sur la vitesse de sédimentation des suspensions	4
LEOPOLD BAŻYŃSKI: Prawa sączenia ilów	9	LEOPOLD BAŻYŃSKI: Lois de la filtration des limons	9
TADEUSZ KUCZYŃSKI i WOJCIECH OLPIŃSKI: Badanie chłodzenia roztworów przy pomocy powietrza	16	TADEUSZ KUCZYŃSKI et WOJCIECH OLPIŃSKI: Études sur le refroidissement des solutions au moyen de l'air	16
WACŁAW SZUKIEWICZ: Powstanie i rozwój przemysłu syntetycznego kauczuku w Stanach Zjednoczonych i Rosji	22	WACŁAW SZUKIEWICZ: Origine et développement de l'industrie de caoutchouc synthétique aux Etats — Unis et à l'U. R. S. S.	22
Książki i czasopisma nadesłane do Redakcji	24	Livres et journaux envoyés à la rédaction	24

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

INDUSTRIE CHIMIQUE

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

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

ADRES:

PRZEMYSŁ CHEMICZNY
WARSZAWA 27
Żoliborz, ul. Łączności 8

TELEFON: 11-99-76

KONTO CZEKOWE
P. K. O. 149581

WARUNKI PRENUMERATY „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO” WRAZ Z „WIADOMOŚCIAMI PRZEM. CHEM.”
W KRAJU I ZAGRANICĄ:

ABONNEMENTS:

ROCZNIE	36 zł.	UN AN
PÓLROCZNIE	20 zł.	6 MOIS
KWARTALNIE	10 zł.	3 MOIS

Zmiana adresu w ciągu roku : 50 gr.

„TRI”

(Trójchloroetylen)

PRODUKT NIEPALNY:

PRZEWYŻSZAJĄCY INNE ROZPU-
SZCZALNIKI, JAK: BENZYNE, BEN-
ZOL I T. P. DLA CELÓW:

EKSTRAKCYI WSZELKICH OLEJÓW
I TŁUSZCZÓW

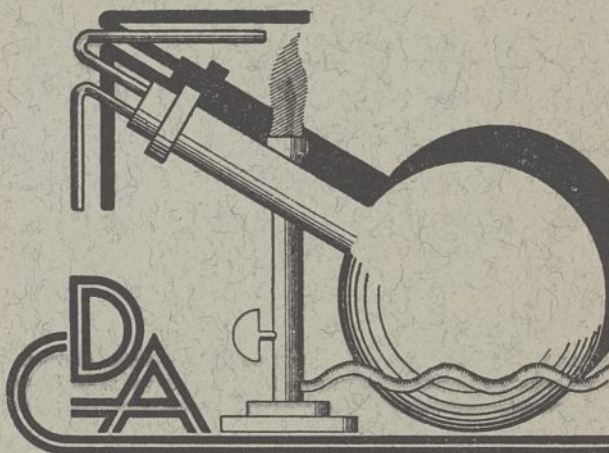
ODTŁUSZCZANIA METALI, SKÓR,
WEŁNY, ODZIEŻY, MASZYN I T. P.

ROZPUSZCZANIA WSZELKICH OLE-
JÓW I TŁUSZCZÓW

CHEMICZNEGO PRANIA ODZIEŻY
I T. P.

dostarcza:

S. A. „AZOT”, Jaworzno.



CENTRALA
DOSTAW
APARATURY
DLA LABORATORJÓW
I PRZEMYSŁU
ODDZIAŁ CHEMICZNEGO
INSTYTUTU BADAWCZEGO
WARSZAWA-ŻOLIBORZ
UL. ŁĄCZNOŚCI TEL. 11-98-42

PROJEKTUJE APARATURĘ DLA ŚCIŚLE
I WYKONUJE OKREŚLONYCH ZAGADNIENI
DOSTARCZA DLA LABORATORJÓW I PRZEMYSŁU
PROJEKTUJE I URZĄDZA LABORATORJA

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROCZNIK XVIII

STYCZEŃ 1934

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Zagadnienia przeróbki surowców potasowych w Polsce*)

Problèmes des différents procédés de raffinage des sels de potassium en Pologne

TADEUSZ KUCZYŃSKI

Zakład Nieorganicznej Technologii Chemicznej Politechniki Lwowskiej

Nadeszło 25 września 1933

Za czasów polskich problem przeróbki surowców potasowych w Polsce stał się aktualny i od roku 1927 przeprowadzano nad nią badania w kilku laboratorjach przy pomocy bardzo wielu współpracowników. Najważniejsze rezultaty tych badań streszczam poniżej.

Charakterystyka surowców solnych polskich w stosunku do zagranicznych wypada ujemnie. Ołbrzymie złoża tutejsze, częściowo badane, charakteryzują się przy bogactwie mineralogicznym różnorodnością, niestałością składu, są gorsze pod względem zawartości szlachetnego składnika i zawierają wiele szkodliwych zanieczyszczeń. Surowce nasze zatem nie odpowiadają typowi zagranicznemu, a pomimo intensywnych badań górniczo-geologicznych nie udało się dotychczas stworzyć skutkiem różnorodności, standardu surowca tutejszych kopalń. Dąży się natomiast analogicznie jak w Niemczech do eksploatacji coraz lepszych surowców.

Rezultatem powyższego stanu musi być wyższy koszt produktów końcowych otrzymywanych z tych surowców. Należy zatem prowadzić badania, których celem będzie potanie eksploatacji i przeróbki od początku do końca, by mimo tych nieprzyjanych warunków utrzymywać się w zdolności konkurencyjnej światowej.

Surowce solne polskie można podzielić na eksploatawalne sylwinity, langbeinity i kainity, nadto znajdują się w wielkich ilościach żubry solne, sól twarda i inne minerały solne (Na_2SO_4). Skład tych surowców jak wyżej wspomniam jest zmienny, są one mieszaną i przecodzą jedne w drugie.

Pomimo usiłowań i zdobycia wielu dat nie zdołano ułoić ścisłego wzoru na wartość surowca wyobytę na powierzchnię w zależności od składu.

Skutkiem nierównomierności składu polskich surowców przeróbka mokra któregokolwiek z tych minerałów nie jest przeróbką w układzie tetraktydowym, ale w układzie nie-

nasyconym pięcioskładnikowym, który należało zbadać. Badania systematyczne a bardzo żmudne nad takimi układami wykonał Dr. L ä n g a u e r.

Przy badaniach tych surowców, a szczególnie surowca sylwinitowego napotkano na niezmiernie ciekawy fakt, zmiany ich własności i zdolności przerobczej w czasie. Surowiec, który pozostawał przez pewien dłuższy czas na powietrzu czy to w kopalni, czy też gdzieindziej nie nadawał się już do przeróbki. Ścisłe badania nad tym faktem udowodniły, że il zawarty w surowcu ulega zjawisku „starzenia się”, polegającemu na tem, że na skutek działania wilgoci, cząsteczki tego ilu zmniejszają się aż do wielkości koloidalnych i peptyzują się. Illy te mogą potem stanowić poważną przeszkodę w opanowaniu ich oddzielania. Natomiast langbeinity ulegają na powierzchni hydratacji, co również jest dla przeróbki szkodliwe.

Jako pierwsze zagadnienie przeróbki postawiono sobie kwestję wzbogacania surowca, a szczególnie oddzielania ilu od surowca. Il bowiem stanowi zawsze największe trudności w przeróbce.

Badania laboratoryjne doprowadziły do stwierdzenia możności rozluźniania ilów i usuwania pewnych rozpuszczalnych szkodliwych zanieczyszczeń ze surowca przez przemycanie roztworami stojącymi w równowadze tylko z głównymi składnikami surowców. Il w zetknięciu z roztworami solnymi rozsypuje się i oddziela od części mineralnych. Sposób ten nadaje się do otrzymywania zimną metodą, t. j. bez odparowania, soli kuchennej z surowca, zanieczyszczonej tylko anhydrytem. Dalej służyć może do częściowego wzbogacania sylwinitu i oczyszczania go z niepożądanych domieszek innych minerałów. Okazało się przytem, że można także w pewnych wypadkach, a mianowicie przy przerobie rozsyp-

*) Referat wygłoszony na III Zjeździe Chemików Polskich we Lwowie.

BIBLIOTEK
Instytutów Chemicznych
Uniwersytetu i Politechniki
we WROCŁAWIU

POLITECHNIKI
BIBLIOTEKA
GŁÓWNA
WROCŁAW

pujących się w roztworach silwinitów z korzyścią stosować zamiast rozszlamowania od ilów flotowanie ilów najlepiej przy pomocy pine oil (terpentyny).

Dla wzbogacania minerałów zawierających hydraty jak kainity i t. p. wypróbowywano z średnimi wynikami dawną metodę ogrzewania, powodującą rozsypanie się hydratu i odsiewania wysokoprocentowego produktu.

Następnie przeprowadzono badania nad możliwością wzbogacania już zmielonego materiału. Ustalono metodykę tego badania polegającą na rozstrzygnięciu pytania a priori, czy próby wzbogacania mogą dać jakies rezultaty. Okazało się to możliwym przez stwierdzenie stopnia odprysku czyli stopnia przerostu po mieleniu na pewną wielkość ziarna poszczególnych surowców przez zastosowanie analizy mineralogicznej przy pomocy cieczy ciężkich, przyczem materiał dzielono na klasy. Okazało się, że langbeinit odpryskuje dobrze od innych minerałów t. j. przede wszystkim od soli kuchennej. Natomiast il w silwinitach i w innych minerałach z wyjątkiem soli kuchennej, znajduje się conajmniej w trzech formach.

Forma „wolna” ulega rozluźnieniu w ługach stojących w równowadze z KCl i $NaCl$, potem z takiego materiału przez działanie roztworem $NaCl$ można wydobyć il wprysniętyw KCl , wreszcie na końcu wodą il wprysnięty w sól kuchenną.

Z całości ilu zawartego w sylwinitach lepszych gatunków (20% K_2O) rozkładają się w klasie 2 mm na il wolny 60 — 79%, il zawarty w sylwinitach 5,2 — 12%, wreszcie w soli kuchennej 14,9 do 23%. Natomiast w gorszych gatunkach ok. 13% K_2O przerost jest tak silny, że „wolnego” ilu jest znacznie mniej.

Cyfrы te zwane charakterystyką surowca jak widać wahają się bardzo silnie w badanych kilku próbkach. Dzięki takiemu rozkładowi ilu można dojść tylko do ograniczonych rezultatów przy wzbogacaniu metodą rozluźniania.

Oprócz tych prac nad wzbogacaniem próbowano oprzeć się na różnicy w sprężystości materiałów z wynikami średnimi ze względu na przerosty większe w większych kawałach. Nadto badano szczegółowo możności wzbogacania surowca langbeinitowego ze względu na problem nie otrzymywania odpadków ciekłych przy tem wzbogacaniu.

Charakterystyką tych prac wszystkich nad wzbogacaniem są rezultaty dość mierne, choć nieraz bardzo interesujące i można mieć nadzieję, że przy dalszych badaniach po ukończeniu tych prac wstępnych będzie można dojść do rezultatów o znaczeniu praktycznym.

Dalsze badania były poświęcone przeróbce chemicznej i każda czynność w tej prze-

róbce była poddawana analizom stanowiska statyki i kinetyki.

Najwięcej czasu poświęcono na badanie oddzielania pozostałości po rozszlamowaniu sylwinitu od cieczy. Badania te dotyczą się do badań nad ilem zawartym w ilach surowcach. Starano się scharakteryzować il pod względem chemicznym i fizycznym. Stwierdzono ze stanowiska chemii kw, że solwatacja ilów jest funkcją czasu i wilgotności. Badano koagulację tych ilów, następnie zajęto się zjawiskiem osadzania i opadania ilów bez przepływu cieczy i wpływem cieczy. Studjowano najmniejszą ilość jakiej może zająć osad a temsamemniejszą ilość ługu, które w nim muszą zostać bez wypierania go przez powietrze.

Choć przeprowadzono w tej dziedzinie największą ilość doświadczeń i zebrano materiał eksperymentalny nie udało się ująć wszystkich zjawisk przebiegających w praktyce we wzory matematyczne, zdając zależność zjawiska od pewnych parametrów.

Bezwarunkowo te doświadczenia mają praktyczną swoją wartość, jedyną ujemną zagadnieniem w sposób ścisły i wywołując wobec niedostatecznych rezultatów tychczasowych badań postanowiono zająć do tego zagadnienia przez badanie w tej dziedzinie opadania osadów i odciążenia ciała stałego od cieczy.

Dotychczasowe rezultaty badań elementarnych udowodniły, że wiele z wiadomości i przypuszczeń dotychczas było błędnych.

Badanie nad chłodzeniem ługów stanowiska kinetyki i statyki dało pogłębienie w sam przebieg i umożliwiło baczniejsze ulepszenie tych urządzeń.

Przy badaniu nad wyborem materiału na aparaturę przeprowadzono badania w ługach o różnym składzie. Oprócz nowych metod badania przebiegu korozji gromadzono duży materiał doświadczeń.

Znaleziono jednak, że najlepszą ochroną zbiorników magazynowych przed korozją zwykłą i linjową jest pokrywaniem warstwą oleju odcinającą w znacznym stopniu dopływ tlenu. Równocześnie ta warstwa oleju jest dobrym izolatorem ciepła, uniemożliwiającym adyabatyczne nagrzanie gorących cieczy. Ma to szczególne znaczenie w zastosowaniu do osadników typpa i innych. Doświadczenia w praktyce potwierdziły powyższe fakty.

Dla badania magazynowania osadów badano ciężary nasypów i kąty nów.

Przeróbka surowca langbeinitowego

Surowiec langbeinitowy przez okanie wodą zostaje uwolniony prawie do całej wartości soli kuchennej. Otrzymał pró-

dukt zwany kalimagiem zawiera 16 — 19% K_2O i sam dla siebie jest bardzo wartościowym nawozem potasowo magnezowym z dostatecznie małą zawartością chlorku. Zawiera on około 60 — 85% langbeinitu (K_2SO_4 , $2MgSO_4$), dalej zawiera trochę nierozpuszczalnych minerałów wapniowych, il i kilka procent chlorków nie wymytych jako składnik szkodliwy tak dla szlachetnych roślin jak i też dla dalszej przeróbki.

Półprodukt ten może być przerabiany dalej na produkty handlowe charakteryzujące się bardzo małą zawartością chlorku, a więc na siarczan potasowy, który mieszany daje kalimagnezję 26 — 28% K_2O . Można by także wprost otrzymać kalimagnezję jako suszony szenit. Opracowano bardzo wiele schematów przeróbki langbeinitu, z których schematów wspomnę o następujących:

1) Schemat oparty na niszczeniu $MgSO_4$ przez wyżarzanie zmielonego kalimagu z węglem lub w atmosferze redukcyjnej gazów w temperaturze około 700°. Sucha ta przeróbka daje w rezultacie mieszaninę siarczanu potasowego z tlenkiem magnezu z pozostawieniem zanieczyszczeń i procentowym zwiększeniem się ilości chlorków zresztą łatwo usuwalnych. otrzymuje się produkt zawierający około 26% K_2O . W laboratorium nie znaleziono w tym produkcie siarczków zabijających rośliny. Ten produkt łatwo się daje przerabiać na czysty siarczan potasowy.

2) Drugi schemat przeróbkowy oparto na mieleniu półproduktów, hydratyzywaniu i na przeciwprądowym przemywaniu małą ilością wody. W rezultacie otrzymuje się na końcu ług martwy charakteryzujący się składem ługu, stojącego w równowadze ze szenitem i reichardytym, względnie z leonitem i sześciowodnym siarczanem magnezu. Ług ten zawiera także całą ilość rozpuszczalnych zanieczyszczeń, a więc chlorków. Z całości potasu traci się około 11% w tym ługu, który może być zresztą dalej korzystnie przerabiany. Otrzymanie ługu stojącego w równowadze z langbeinitem i kizerytem stanowi pewne trudności techniczne (nie laboratoryjne). Przy przemywaniu ciało stałe t. j. mieszanina szenitu (leonitu) i reichardytu przechodzi na szenit, szenit wreszcie spotykając się ze świeżą wodą zamienia się na siarczan potasu. W ten sposób otrzymuje się ostatecznie siarczan potasu zanieczyszczony częścią ciała nierozpuszczalnych z małą zawartością jaszczu siarczanu magnezu. Reakcje te przebiegają doskonale na czystym langbeinicie, względnie na mieszaninie szenitu (leonitu) i reichardytu. Natomiast są wielkie trudności w przeprowadzeniu tego procesu w obecności większych ilości ilu przy małej ilości cieczy. Odszlamowanie ilu w małej skali jest możliwe. Proces ten doskonale udaje się wówczas, gdy najpierw za-

nieczyszczony ilem i innymi ciałami langbeinit przekształtuje się na mieszaninę reichardytu i szenitu. W tem miejscu widać jakie ogromne dodatkowe koszty powoduje obecność ilu w langbeinicie dla otrzymania siarczanu potasu.

3) Schematy oparte na krystalizacji surowca są dwa. Jeden polega na krystalizacji w ciągłym kole krystalizacyjnym mieszaniny szenitu (leonitu) i reichardytu i przeróbki otrzymanego produktu według schematu 2. Stałe dodawanie wody przy tej drugiej części tego schematu powoduje konieczność odbierania części roztworów z koła i odparowania ich, co i tak zresztą jest konieczne na skutek pogarszania się składu ługu przez obecność soli kuchennej.

Drugi schemat krystalizacyjny polega na krystalizacji opianowanej roztworu kongruentnego, względnie roztworów zbliżonych do kongruentnych. Krystalizacja opianowana pozwala na otrzymanie jednego składnika (leonitu lub szenitu) w drobnych kryształach, a drugiego składnika (siarczanu magnezu 6 i 7 H_2O) w grubych kryształach łatwo oddzielających się od siebie.

Trudnością zasadniczą tych schematów jest powolne rozpuszczanie się kalimagu, nawet uprzednio dokładnie zmielonego w roztworach. Badanie tego rozpuszczania nasunęło na myśl możliwość wstępnej hydratacji zmielonego produktu analogicznie jak przy metodzie 2) na scementowany szenit i siarczan, magazynowanie tego materiału i rozpuszczanie go potem po lekkim zmieleniu w zwyczajnych rozpuszczalnikach. Hydratacja ta może być przeprowadzona także i roztworami. W każdym razie rozpuszczanie langbeinitu lub shydratyzowanego produktu może się odbywać bez obawy w temperaturze wrzenia roztworu. Przebiega ono bowiem bez tworzenia się wtórnego kizerytu i langbeinitu t. j. roztworów odpowiadających prawdziwemu stanowi równowagi.

Rozpuszczanie może się odbywać także metodą przeciwprądową. Krystalizacja na chemicznie czyste produkty z schematu 1 i 2 jest tak prosta, że jej nie przedstawiam.

4) Następnym schematem jest oparty wprost na działaniu chlorku potasu na langbeinit dla otrzymania szenitu i ługów odpadkowych w dużej ilości. Rozpuszcza się langbeinit w roztworach (patrz niżej) i zadaje chlorkiem potasu nie zawierającym chlorku sodu i otrzymuje kalimagnezję. Otrzymana kalimagnezja zostaje przemyta wodą dla częściowego otrzymania siarczanu potasu, otrzymane ługi wracają do rozpuszczania langbeinitu.

Te cztery zasadnicze schematy mogą być dalej rozszerzane przez schematy kombinowane z powyższym. I tak np. ługi martwe należy

przed wylaniem ich przerabiać w jakikolwiek sposób.

Decyzję wyboru i kombinowanie schematów musi się oprzeć na przesłankach gospodarczych, kosztów inwestycji, kosztów ruchu, a także możliwości konsumpcji wynikających ze sprzężonej fabrykacji produktów: kalimagu, siarczanu potasu, kalimagnezji i siarczanu magnezu, ewentualnych produktów odpadkowych. Decydujące są także ceny produktów wyjściowych i kosztu pozbywania się ogromnych ilości odpadków.

Widzimy także, że na decyzję wpływa skład surowca i surowce beziłowe dają rezultaty w przeróbce pod względem finansowym o wiele lepsze. W wyborze ostatniego produktu chodzi ściśle biorąc o taki, który daje najlepsze rezultaty nawozowe. Byłby to kalimag. Chodzi także i o gorsze nawozowe produkty ale zato odpowiadające nieuzasadnionym zresztą tradycjom i żądaniom konsumentów. W eksportowym towarze decyduje głównie stosunek wagi do wartości tak, że tylko siarczan potasowy i mieszanki mogą być opłacalne.

Powyżej zestawilem problemy dotyczące przeróbki surowców potasowych w Polsce i sposób w jaki przystąpiono do opracowań tych problemów. Ilość tych problemów powiększa się z dnia na dzień, szczególnie wobec odkryć nowych pokładów innych mineralów i wytwarzania się nowych zapotrzebowań tak ze strony rolnictwa jak i też przemysłu chemicznego.

Jak widać w trudnościach piętrzących się w rozwiązywaniu tych problemów decyduje moment utrzymania się w zdolności konkurencyjnej ze światowym przemysłem potasowym i chęć jaknajwiększego zadowolenia rol-

nictwa. Wychodzi się bowiem z założenia, że zysk właściwy z fabrykacji sztucznych nawozów odnosi się dopiero przez rolnictwo.

ZUSAMMENFASSUNG

Ueber Verarbeitungsprobleme der Kalisalze in Polen.

Das Problem der Kalirohsalzverarbeitung ist jetzt in Polen aktuell und die Ausarbeitung desselben befindet sich in vollem Gange. Es wurden viele Rohsalze in chemischer Hinsicht charakterisiert und besonders die verschiedenartigen Erscheinungen im Verhalten des im Rohstoffe enthaltenen Lehms festgestellt.

Es wurden Versuche zur Anreicherung des Rohproduktes angestellt und führten zur Ausarbeitung einer Voruntersuchungsmethode, welche die Feststellung des Durchwachsungsgrades der Mineralien gestattet. Für die Aufbereitung selbst ergaben sich jedoch bis jetzt keine praktisch verwendbaren Resultate.

Weitere Untersuchungen bezweckten die Trennung des Rückstandes von der Lösung, nach dem Aufschliessen der Rohprodukte, insbesondere die Ausscheidung des Lehms. Diese Untersuchungen gestatteten, die während der Sedimentation und Filtration auftretenden Erscheinungen zu erfassen und einem tieferen Verständnis entgegenzuführen. Des weiteren wurden genaue Untersuchungen zwecks Ergründung der beim Kühlen von Flüssigkeiten auftretenden Erscheinungen, durchgeführt. Die in Kalisalzlösungen vorgenommenen Korrosionsprüfungen verschiedener Metalle, führten zur Publikation mehrerer Arbeiten und lieferten praktische Resultate.

Das Langbeinitrohsalz hat für Polen eine besondere Bedeutung, was die Ausarbeitung mehrerer Verarbeitungsschemata veranlasste, die sich in ihrer Art durch ein vollkommenes Abweichen von sämtlichen bisher in der Kaliindustrie bekannten Verarbeitungsmethoden, charakterisieren.

Lwów, Polen. Technische Hochschule.

Institut für Anorganisch-Chemische Technologie.

Wpływ stężenia na prędkość opadania zawiesin^{*)}

Influence de la concentration sur la vitesse de sédimentation des suspensions

Inż. TADEUSZ PIECHOWICZ

Zakład Nieorganicznej Technologji Chemicznej Politechniki Lwowskiej

Nadeszło 25 września 1933

Badanie opadania zawiesiny jest zwykle sprowadzane do zbadania opadania pojedynczych cząstek. Mamy też obszernie opracowaną teorię opadania cząstek stałych w ośrodku ciekłym i znamy szereg wzorów podających zależność między prędkością opadania a wielkością cząstki, jej ciężarem właściwym, lepkością cieczy. Największe znaczenie w tej dziedzinie ma wzór S t o k e s'a.

$$v = kr^2 \frac{d_s - d_c}{\eta} \dots \dots (1)$$

Zarówno wzór S t o k e s'a jak i inne (A l l e n'a, N e w t o n'a) odnoszą się do pojedynczej cząstki opadającej w ośrodku nieograniczonym

^{*)} Referat wygłoszony na III Zjeździe Chemików Polskich we Lwowie.

przestrzennie. Zbadano z kolei prędkość opadania w przestrzeni ograniczonej, mianowicie obok ściany płaskiej (L o r e n t z, W e s t g r e n, S t o c k, W e y s s e n h o f f i i n.¹⁾ i w rurze (L a d e n b u r g¹⁾, oraz prędkość opadania dwu i więcej cząstek obok siebie w przestrzeni pozatem nieograniczonej (S m o l u c h o w s k i¹⁾).

W praktyce poprawek tych nie uwzględnia się ani przy analizie sedymentacyjnej ani przy obliczaniu osadników; przyjmuje się, że odległości między cząstkami, i odległości od ścian są tak duże, iż poprawkę wynikającą z ograniczenia przestrzeni można pominąć. Na niedopuszczalność takiego uproszczenia co do działania wzajemnego cząstek w analizie sedymentacyjnej zwrócił uwagę H i t o s i T o m i n a g a²⁾. Obserwując prędkość opadania osadów wodorotlenku niklu o różnych koncentracjach stwierdził, że prędkość ta zależy w znacznym stopniu od koncentracji zawiesiny. Okoliczność ta powinna być według niego uwzględniona przy obliczaniu wielkości cząstek.

Prędkość opadania jednej cząstki odosobnionej nie określa więc w sposób jednoznaczny prędkości opadania zawiesiny, nawet jeżeli zawiesina składa się z cząstek jednakowych (zawiesina jednorodna). Ażeby znaleźć związek między prędkością opadania pojedynczej cząstki i zawiesiny musimy dobrze określić co nazywamy prędkością opadania zawiesiny. W tym celu należy rozpatrzyć sam proces opadania zawiesiny, ograniczając się narazie do zawiesin jednorodnych.

Biorąc jako układ początkowy zawiesinę jednorodną równomiernie wypełniającą naczynie o pionowych ścianach (rycina 1 A) otrzymamy po częściowym wyklarowaniu trzy warstwy: osad, zawiesinę i ciecz klarowną. Jeżeli cząstki opadają z jednakową prędkością, a więc nie zmieniają położenia względem siebie, to granica między zawiesiną a cieczą klarowną musi być wyraźna i ostra (rycina 1 B) i prędkość przesuwania się tej granicy możemy mierzyć jako prędkość opadania zawiesiny. W rzeczywistości jest ta granica mniej lub więcej ostra w zależności od różnych czynników, z których najważniejsze są wielkość cząstek i koncentracja zawiesiny. Przy niezbyt małych koncentracjach pomiar jest naogół możliwy.

Przedstawiając położenie granicy zawiesiny i cieczy jako funkcję czasu otrzymujemy wykres stanu sklarowania (rycina 2). Schematowi opadania z ryciny 1 B odpowiada

linja A na rycinie 2. W rzeczywistości częściej się spotykamy z krzywymi podobnymi do linii B lub C. Zgięcie krzywej jest różne dla różnych osadów; można tu zgrubsza wyróżnić, podobnie jak przy filtracji, osady nieściśliwe opadające prostolinijnie, i osady ściśliwe o krzywych opadania mniej lub więcej zgiętych. Podział ten jednak nie ma zasadniczego znaczenia, ponieważ krzywa opadania tem bardziej odbiega od prostej im wyższa jest koncentracja początkowa zawiesiny i większe rozdrobnienie.

Istnieje kilka wzorów, mających przedstawiać przebieg krzywych klarowania. L e w i s³⁾ wyróżnia fazę „swobodnego opadania”, fazę przejściową i fazę „opadania zakłóconego” („fazę kompresji” według B r u c h h o l d a⁴⁾). Według L e w i s a opadanie w pierwszej fazie odbywa się prostolinijnie, w ostatniej zaś według wzoru

$$\frac{dh}{dt} = k \frac{h - h_{\infty}}{h_{\infty}} \dots (2)$$

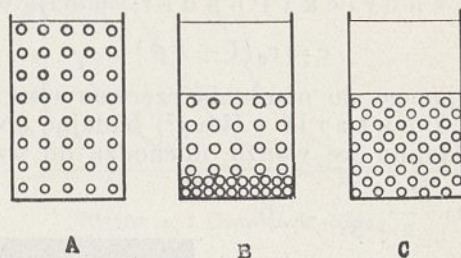
B o u t a r i c i R o y⁵⁾ podają jako równanie krzywej klarowania wzór:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{A}{1 + \frac{B}{h_0 - h}} \dots (3)$$

R o b i n s o n⁶⁾ modyfikując wzór S t o k e s a otrzymuje równanie:

$$\frac{dh}{dt} = k r^2 \frac{d_s - d_z}{z} \dots (4)$$

Opiera się on przytem na następujących założeniach: popierwsze prędkość opadania zawiesiny jest zależna od ciężaru właściwego i lepkości zawiesiny a nie samej cieczy, po drugie w czasie opadania na dnie naczynia nie tworzy się osad w sensie przedstawionym na



Rycina 1.
Schemat opadania zawiesiny.

³⁾ W. H. Walker, W. K. Lewis, W. H. Mc. Adams, Principles of Chemical Engineering, New York—London 1927.

⁴⁾ C. Bruchhold, Der Flotations-Prozess. Berlin, 1927.

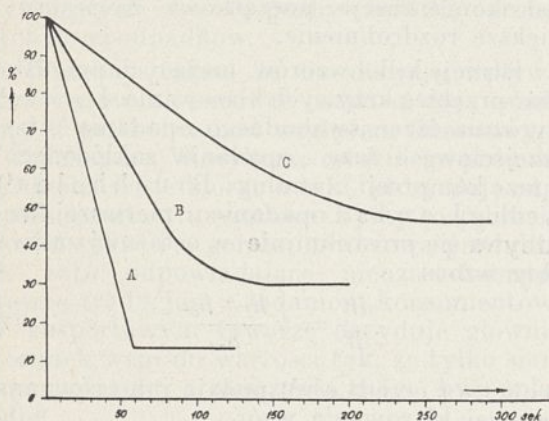
⁵⁾ A. Boutaric, M. Roy, Compt. rend. 190. 272. (1930).

⁶⁾ C. S. Robinson, Ind. Eng. Chem. 18. 869. (1926).

¹⁾ Literatura podana szczegółowo w E. V. v. Hahn'a Dispersoidanalyse (Drezno-Lipsk 1928) i H. Gessner'a Die Schlämmanalyse (Lipsk 1931).

²⁾ Hitosi Tominaga, Abstracts from Rikwagaku-Kenkyu-Jo Iho, 1. 26. (1928).

rycinie 1 B, lecz całość składa się z dwu warstw: cieczy klarownej i zawiesiny zagęszczającej się równomiernie w całej masie (rycina 1 C). Wzór ten został sprawdzony przez Robinsona dla bardzo wysokich koncentracji i odpowiada krzywej typu C (rycina 2). Zresztą żaden z wymienionych wzorców nie obejmuje wszystkich typów krzywych opadania, brak więc dotąd właściwego rozwiązania problemu. Mówiąc o prędkości opadania



Rycina 2.
Przykłady krzywych klarowania.

jakiejś zawiesiny będziemy mieli na myśli tylko pierwszy okres „swobodnego opadania”, nie zajmując się późniejszymi zmianami prędkości.

Zbadanie zależności między prędkością opadania zawiesiny a jej stężeniem jest bardzo interesujące, ponieważ powinien być w ten sposób znaleziony związek między prędkością opadania zawiesiny i cząstki odosobnionej, którą możemy uważać za skrajny przypadek zawiesiny o bardzo małej koncentracji. Zależność ta była niejednokrotnie badana w ostatnich latach. I tak Kermack, M. Kendrick i Ponder⁷⁾ podają wzór:

$$v = v_0(1 + k\phi) \dots (5)$$

stosując go do opadania czerwonych ciałek krwi. Boutaric i Roy⁵⁾ badając opadanie kaolinu we wodzie dochodzą do wzoru:

$$v = \frac{l}{\alpha + \beta c} \dots (6)$$

Oba te wzory są wyłącznie empirycznym ujęciem sprawy i dalsze badania nie wydawały się bezprzedmiotowe.

Punktem wyjścia stał się podany po-

⁷⁾ W. O. Kermack, A. G. M'Kendrick, E. Ponder, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, **49**, 170. (1929).

przednio wzór Robinsona (4), będący z kolei pewną modyfikacją wzoru Stokesa, a stosowanie tego wzoru do wyjaśnienia przebiegu krzywej klarowania opierało się właśnie na założeniu, że stężenie zawiesiny podczas opadania zmienia się odwrotnie proporcjonalnie do wysokości i że to powiększanie stężenia powoduje zmniejszanie się prędkości opadania. Można ten wzór zamienić na wyraźną funkcję koncentracji jeżeli znana jest zależność ciężaru właściwego i lepkości zawiesiny od koncentracji.

Ponieważ mają w tym wypadku znacznie raczej stosunki przestrzenne niż stosunki mas, stężenie czyli koncentrację zawiesiny określimy jako stosunek objętości ciała stałego do objętości zawiesiny, w której ono jest zawarte. Stąd już łatwy rachunek doprowadza nas do wzoru:

$$d_s - d_z = (d_s - d_c)(1 - c) \dots (7)$$

a wstawiwszy odpowiednią wartość we wzór Stokesa otrzymujemy:

$$v = kr^2 \frac{d_s - d_c}{z} (1 - c) \dots (8)$$

Nie była natomiast znana funkcja z , to jest zależność lepkości zawiesiny od stężenia. Nie można tu było zastosować znanego wzoru Einsteina na lepkość roztworów koloidalnych:

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi) \dots (9)$$

natomiast, jak się okazało, dosyć dobrze odpowiada rzeczywistości wzór:

$$z = \eta \frac{l}{l + 2(r + \alpha)} \dots (10)$$

w którym l oznacza odległość cząstek od siebie, a α stałą. Przy l równym $2(r + \alpha)$, to jest gdy cząstki prawie stykają się ze sobą, lepkość zawiesiny staje się nieskończenie wielka. Gdy l jest bardzo duże w porównaniu z r , lepkość zawiesiny równa się lepkości ośrodka ciekłego. Zakładając, że cząstki są w cieczy rozmieszczone równomiernie w narożach sześcianów o boku l , możemy wprowadzić do wzoru poprzedniego koncentrację jako zmienną w miejsce odległości cząstek, otrzymując:



A. C. H.
Rycina 3. Frakcja: A, $r = 0,0060$ cm; C, $r = 0,0035$ cm; H, $r = 0,015$ cm.

Prędkość opadania zawiesin jako funkcja stężenia

W o d a.

Stężenie	A	C	H
0'038	0'563	0'132	0'0170
0'075	0'476	0'115	—
0'113	0'357	0'0940	0'0148
0'151	0'296	0'0788	—
0'188	0'208	0'0658	0'0125
0'226	0'177	0'0468	—
0'263	0'118	0'0355	0'00568
0'301	0'0783	0'0236	—
0'339	0'0531	0'0168	—
0'376	0'0349	—	—

Toluol.

Stężenie	A	C	H
0'038	0'991	0'315	0'158
0'113	0'676	0'197	0'0718
0'188	0'444	0'123	0'0222
0'263	0'210	0'0652	0'0077
0'339	0'0913	0'0283	—

Czterochlorek węgla.

Stężenie	A	C	H
0'038	0'366	0'364	0'207
0'075	0'387	—	—
0'113	0'296	0'159	0'0379
0'188	0'155	0'0473	0'0102
0'263	0'0638	0'0167	0'0025
0'339	0'0276	0'0076	—

Dwusiarczek węgla.

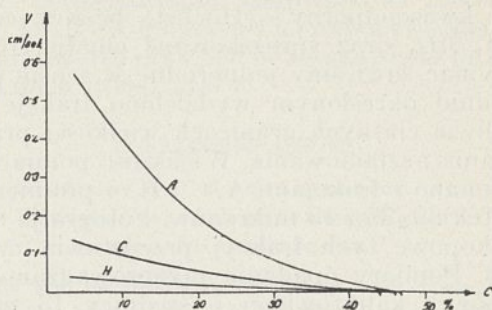
Stężenie	A	C	H
0'038	1'083	0'429	0'314
0'113	1'062	0'431	0'113
0'188	0'667	0'214	0'0255
0'263	0'265	0'0679	0'0091
0'339	0'106	0'0287	—

$$z = \frac{\eta}{1 - \frac{\sqrt[3]{Vc} \cdot 2(r + \alpha)}{1,61 \cdot r}} \quad (11)$$

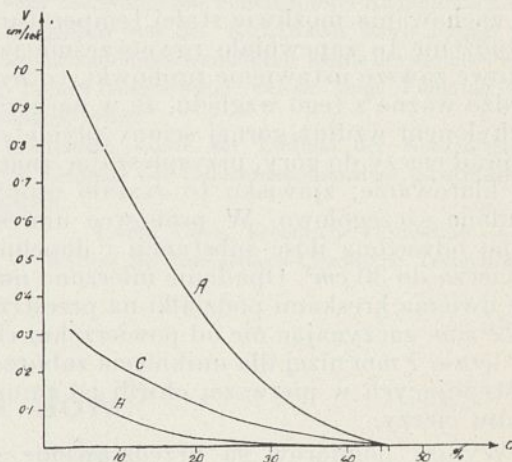
a wstawiając to we wzór (8):

$$v = kr^2 \frac{d_s - d_c}{\eta} (1 - c) \left[1 - \frac{\sqrt[3]{Vc} \cdot 2(r + \alpha)}{1,61 \cdot r} \right] \quad (12)$$

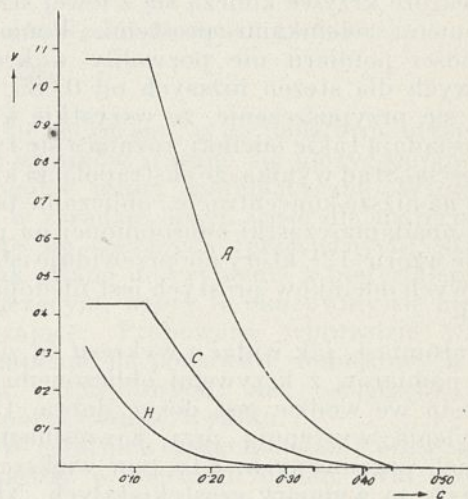
Dla sprawdzenia wzoru (12) wykonano szereg pomiarów prędkości opadania zawiesin.



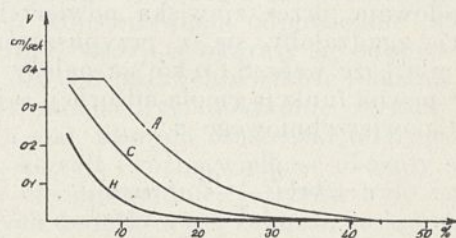
Rycina 4a.: Woda.



Rycina 4b.: Toluol.



Rycina 4c.: Dwutlenek węgla.



Rycina 4d.: Czterochlorek węgla.

Ryciny 4: Prędkość opadania jako funkcja stężenia zawiesiny:

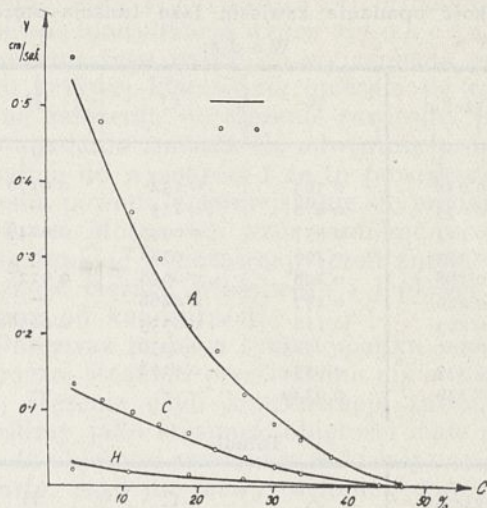
Jako materiał do pomiarów służył głównie „kit kwasoodporny” (Höchst) będący czystym SiO_2 oraz sproszkowane emalje. Aby otrzymać zawiesiny jednorodne w sensie poprzednio określonym wydzielono frakcje w możliwie ciasnych granicach wielkości przez odsianie i szlamowanie. Większość pomiarów wykonano z frakcjami A, C i H, o promieniu cząstek 60, 35 i 15 mikronów. Fotografje mikroskopowe tych frakcyj przedstawia rycina 3. Pomiary opadania przeprowadzono w próbówce kalibrowanej o średnicy 13 mm, wysokości 222 mm, a pojemności 30 cm³. Próbówka była umieszczona w płaszczu wodnym dla zachowania możliwie stałej temperatury. Urządzenie to zapewniało równocześnie jednakowe zawsze ustawienie próbówki, co było bardzo ważne z tego względu, że w naczyniu nachylnym wzdłuż górnej ściany płynie silny prąd cieczy do góry, przyspieszając znacznie klarowanie; zjawisko to zostało osobno zbadane szczegółowo. W próbówce umieszczano odważoną ilość substancji i dopełniano cieczą do 30 cm³. Opadanie mierzono między dwiema kreskami podziałki na przestrzeni 22 mm, zaczynając nie od powierzchni cieczy lecz o 7 mm niżej dla uniknięcia zaburzeń występujących w pierwszej chwili po zamieszaniu cieczy.

Wyniki pomiarów są przedstawione na tablicy i na wykresach 4. Na wykresach widać, że niektóre krzywe kończą się z lewej strony poziomymi odcinkami prostymi. Ponieważ trudności pomiaru nie pozwoliły wykreślić krzywych dla stężeń niższych od 0,035, nasuwa się przypuszczenie, że wszystkie krzywe posiadają takie odcinki, różniące się tylko długością. Stąd wynika, że ekstrapolacja krzywych na niższe koncentracje i obliczanie prędkości opadania cząstki odosobnionej na podstawie wzoru (12), który nie przewiduje istnienia owych odcinków prostych jest niedopuszczalne.

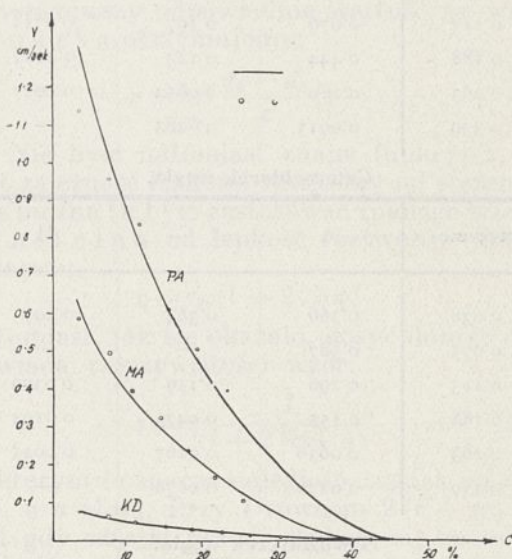
Natomiast, jak widać z wykresu 5, zgodność pomiarów z krzywami obliczonymi dla zawiesin we wodzie jest dosyć dobra. Duże odchylenia występują przy zawiesinach w cieczach organicznych, i to tem większe, im mniejsze są wymiary cząstek stałych. Nasuwa się przypuszczenie, że odchylenia te są spowodowane przez zjawiska powierzchniowe, co zgadzałoby się z przypuszczeniem B l o m'a⁸⁾, że wzór S t o k e s a należy uzupełnić pewną funkcją ciepła adsorpcji ω i napięcia powierzchniowego σ :

$$v = kr^2 \frac{d_s - d_c}{\eta} \cdot f(\omega, \sigma) \quad (13)$$

Podobną poprawkę trzeba by też wprowadzić



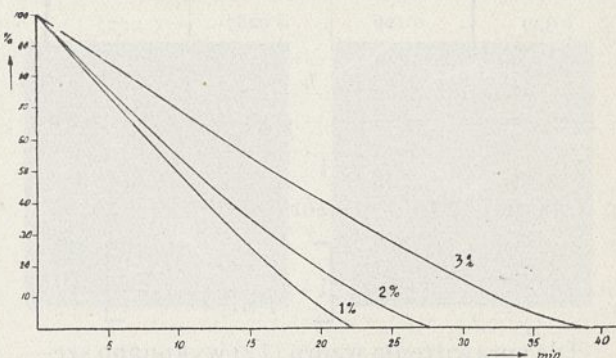
Rycina 5a.: krzywe obliczono na podstawie wzoru (12) dla zawiesiny we wodzie.



Rycina 5b.: Krzywe obliczono na podstawie wzoru (12) — Krzywe obliczone
· · · Punkty doświadczalne.

do wzoru (12). Narazie jednak nie można nic bliższego o tej funkcji powiedzieć.

Zależność omówiona tutaj ma duże zna-



Rycina 6.: Krzywe sedymentacyjne zawiesin ilu.

⁸⁾ A. V. B l o m, Farbe und Lack, 1927. 329.

czenie dla analizy sedymentacyjnej. Jeżeli bowiem prędkość opadania jest zależna od stężenia zawiesiny, to wyniki analizy jakiegoś materiału wziętego w różnych stężeniach mogą być zupełnie różne. Dla stwierdzenia tego wykonano bezpośrednie pomiary aparatem Wiegnera z automatyczną rejestracją fotograficzną. Zdjęto krzywe sedymentacyjne dla trzech zawiesin ilu w wodzie, w których zawartość ilu wynosiła 1, 2 i 3%. Rycina 6 przedstawia te krzywe sprowadzone do wspólnej podziałki procentowej. Według interpretacji przyjętej w analizie sedymentacyjnej odpowiadają one kolejno coraz mniejszym cząstkom, gdy w rzeczywistości zostały otrzymane przy pomocy tego samego materiału. Wzór (12) powinien umożliwić porównanie danych analizy sedymentacyjnej otrzymanych przy różnych stężeniach. Wynika stąd jednak, że wyniki analizy mają wartość porównawczą tylko wtedy, gdy jest znane stężenie zawiesiny przy pomiarze.

Kończąc poczuwam się do obowiązku zło-

żenia podziękowania kierownikowi Zakładu prof. Dr. T. K u c z y Ń s k i e m u za wskazanie mi tematu oraz pomoc i wskazówki udzielone mi w czasie pracy.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Einfluss der Konzentration auf die Sedimentationsgeschwindigkeit von Suspensionen.

Es wird die Sedimentationstheorie einer homogenen Suspension besprochen und auf Grund durchgeführter Messungen bewiesen, dass die Sedimentationsgeschwindigkeit einer Suspension eine Funktion ihrer Konzentration ist.

Ausgehend von der Robinson'schen Formel für die Sedimentationsgeschwindigkeit wurde des weiteren eine neue Formel ausgearbeitet, welche obige Funktion zur Darstellung bringt.

Schliesslich wurde der Einfluss der Konzentration auf die Resultate der Sedimentationsanalyse experimentell festgestellt.

Lwów, Polen. Technische Hochschule.

Institut für Anorganisch-Chemische Technologie.

Prawa sączenia ilów^{*)}

Lois de la filtration des limons

LEOPOLD BAŻYŃSKI

Zakład Technologji Chemicznej Przemysłu Nieorganicznego Politechniki Lwowskiej

Nadeszło 25 września 1933

Sączenie, czyli oddzielenie ciała stałego od ciekłego, jest czynnością o wielkiem znaczeniu dla przemysłu chemicznego. Pracowano nad tem zagadnieniem ze strony praktycznej, wybudowano mnóstwo pras i filtrów przystosowanych do danych gałęzi przemysłu, ale samą teorią przez czas dłuższy nie zajmowano się. Dopiero z początkiem XX wieku ukazały się w Stanach Zjednoczonych Am. Półn. oraz w Anglii, pierwsze teoretyczne prace z tej dziedziny, jak np. p. Lewis'a, Almy'e go, Baker'a, van Gils'e go i kilkunastu innych¹⁾. W ostatnich latach pojawia się coraz więcej prac z tej dziedziny²⁾.

Badania te przeprowadzano z ciałami do-

brze się sączącymi, a na podstawie otrzymanych wyników starano się ułożyć odpowiednie ogólne wzory matematyczne. Wzory te były w zasadzie dosyć ściśle dla materiałów dobrze się sączących (przeciętnych). Kiedy jednak miano do czynienia z materiałem źle się sączącym, wzory te okazywały się niewystarczające. Próbowano wprowadzić wzory te uzupełnić na podstawie dodatkowych wyrazów empirycznych, nie osiągnięto jednak pozytywnego wyniku.

W ostatnich czasach badania praw sączenia poszły w kierunku badań form geometrycznych i wielkości cząsteczek ciała stałego, podlegającego sączeniu i na podstawie tych danych konstruowano odpowiednie wzory. Ale i tutaj wzory te okazały się odpowiednie tylko dla ciał, których wielkość i kształt cząsteczek można było dokładnie określić. Dla innych ciał, których cząsteczki miały różnorodny kształt i różną wielkość okazały się te wzory nieodpowiednie, i trzeba było znowu pewnych dodatkowych założeń, co komplikowało wzory przy i tak małej ich dokładności³⁾.

*) Referat wygłoszony na III Zjeździe Chemików Polskich we Lwowie.

¹⁾ D. R. Sperry. The principles of filtration. Chem. and metall. Eng. **15**. 198 (1916). **17**. 161. (1917).

F. B. Baker. A study of the fundamental laws of filtration. With plant scale equipment. J. Ind. Eng. Chem. **13**, 610, 1163, (1921).

W. K. Lewis, C. Almy. J. Ind. Eng. Chem **4**. 528. (1912).

I. P. van Gilse, Bijdrage tot kennis van het filtereren. I. C. Bok, 1927. Delft.

²⁾ W. Siegel. Der Chemie Ingenieur t. I.; Die Chemische Fabrik 1933. Zur Theorie der industriellen Filtration.

³⁾ J. Kozeny Ber. Wien. Akad. 136 i 271, (1927). i Wasserkr. u. Wasserwirtsch **22**. 86. (1927); J. Donat. Wasserkr. u. Wasserwirtsch. **24**. 228. (1929).

Badania nad problemem sączenia są dziś w pełnym toku i budzą coraz większe zainteresowanie.

Celem tej pracy było badanie ilów katuskich, pozostałości po rozpuszczeniu sylwinitów, ilów, które sprawiają specjalne trudności przy oddzielaniu ich od roztworu.

Po wymieszaniu tego ilu z wodą i pozostawieniu w spokoju bez środków koagulacyjnych cząsteczki koloidalne nawet po 55 dniach nie osadziły się, tak, że ciecz nad osadem była mętna. Różna wielkość cząsteczek aż do koloidalnej i ich różny kształt sprawia to, że ily te bardzo źle się sączą.

Dla poznania tego materiału oznaczano najpierw ciężar właściwy ilu piknometrycznie w różnych cieczach, jak woda, nasycony roztwór $NaCl$ i benzol. Specjalną uwagę zwracać tutaj musiano na usunięcie powietrza znajdującego się w ile. Oznaczenia we wodzie i w nasyconym roztworze $NaCl$ były prawie identyczne, a w benzolu wykazały pewne małe różnice.

Średnie pomiarów wynosiły:

W wodzie	c. wł. = 2,5484 g/cm^3
W nas. roztw. $NaCl$	c. wł. = 2,5475 g/cm^3
W benzolu	c. wł. = 2,5383 g/cm^3

Do dalszych obliczeń wzięto średnią z pomiarów we wodzie i nasyconym roztworze $NaCl$:
C. wł. = 2,5480 g/cm^3 .

Następnie oznaczano stosunek przestrzeni wolnej do zajętej w nasypie suchego ilu. Kolbkę miarową na 100 cm^3 napelniano ilem wstrząsano i uzupełniano świeżym ilem tak długo, aż objętość przestała się zmieniać. Charakterystycznym objawem było tutaj to, że najszybsze i najlepsze ubijanie ilu odbywało się przy 400 wstrząsach na minutę.

W tych warunkach waga nmiaru suchego ilu wynosiła:

$$1,4157 \text{ } g/cm^3.$$

Z ciężaru właściwego i wagi nmiaru suchego ilu obliczono stosunek przestrzeni wolnej do zajętej: Przestrzeń wolna = 44,44%; przestrzeń zajęta = 55,56%.

Dalej oznaczono wagę nmiaru ilu we wodzie, w nasyconym roztworze $NaCl$ i KCl , w zależności od czasu osiadania. 100 g ilu wsypany małemi porcjami do cylindra miarowego na 250 cm^3 zalewając cieczą, i dopełniając ostrożnie do pełna, unikając przytem zmącenia. W ten sposób il nie zawierał powietrza, a roztwór szybko się klarował. Cylinder stał w spokoju i co dzień notowano objętość ilu. Otrzymane ilości cm^3 przeliczono na ilość g/cm^3 . Maksymalne zagęszczenie przyjęto po 50 dniach, kiedy to il nie zmieniał widocznie swej objętości.

Dla wagi nmiaru ilu we wodzie otrzymano następujące dane:

TABLICA 1.

Dzień	1	2	3	4	7	8	28	50
g/cm^3	1.212	1.219	1.223	1.246	1.250	1.250	1.266	1.282

Dla wagi nmiaru ilu w nasyconym roztworze $NaCl$:

TABLICA 2.

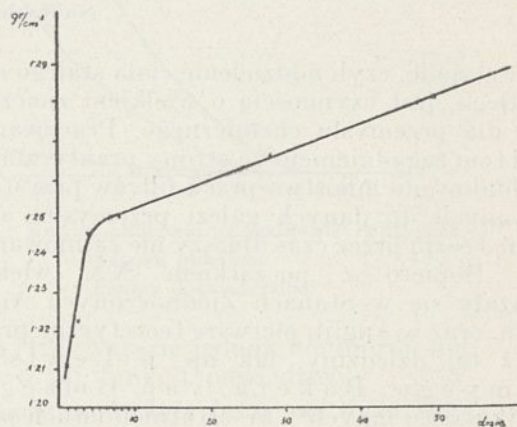
Dzień	1	2	3	4	5	8	9	29	50
g/cm^3	1.176	1.193	1.231	1.250	1.250	1.250	1.250	1.250	1.270

Dla wagi nmiaru ilu w nasyconym roztworze KCl :

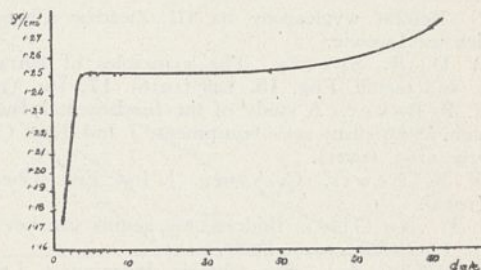
TABLICA 3.

Dzień	1	2	3	4	8	9	25
g/cm^3	1.159	1.212	1.231	1.250	1.250	1.250	1.250

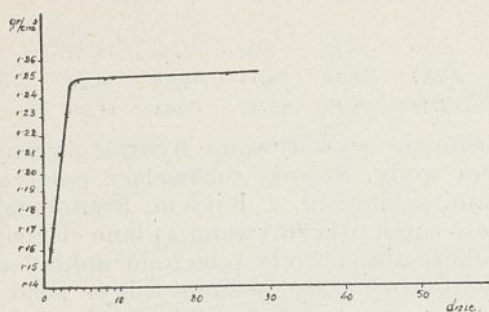
Wykresy na rycinach 1, 2 i 3 przedstawiają zmianę ilości ilu w 1 cm^3 , w zależności od czasu osiadania, dla nasypu ilu we wodzie, nasyconym roztworze $NaCl$ i KCl . Przyjmując czas 50 dni za nieskończony i biorąc średnią z pomiarów, maksymalne zagęszczenie wynosi: = 1,2759 g/cm^3 , a przyjmując, że



Rycina 1.



Rycina 2.

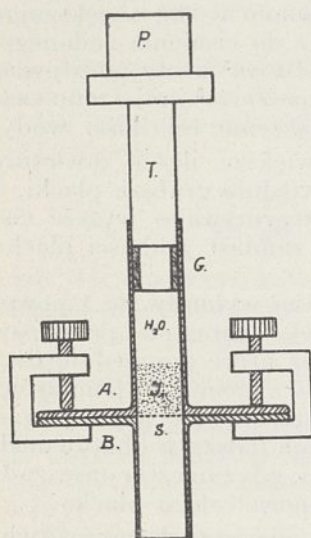


Rycina 3.

przestrzeń wolna została całkowicie wypełniona cieczą, stosunek przestrzeni wolnej do zajętej wynosi: Przestrzeń wolna = 50,26%; przestrzeń zajęta = 49,74%.

W dalszym ciągu badano stosunek przestrzeni wolnej do zajętej w plackach z ilu, otrzymywanych przy sączeniu przez il wody pod różnymi ciśnieniami. W otrzymanych w ten sposób plackach oznaczano wodę, przyjmując, że cała przestrzeń wolna jest wypełniona całkowicie przez wodę, obliczano stosunek przestrzeni wolnej do zajętej.

Te badania przeprowadzono w następujący sposób: Do sączenia użyto lejka żelaznego (rycina 4) składającego się z dwu części A i B. Między obiema częściami na siatce drucianej znajdowała się podwójna warstwa bibuły. Obie części mocno były ześrubowane. Do górnej części rurki wsypywano odważoną ilość ilu i dolewano wody do 3/4 objętości rurki. Sam lejek umocowany był w ciężkim



Rycina 4.

statywie. Nieszczelność tłoka usunięto w następujący sposób. Kawalek rurki gumowej długości ok. 1 cm, dość ściśle dopasowanej do wewnętrznych ścian rurki, po nasmarowaniu oliwą wkładano do rurki, a na nią tłok odpowiednio obciążony. W ten sposób przy dobrej manipulacji osiągnięto zupełną szczelność aparatu. Minimalnego tarcia tłoka można było nie brać pod uwagę.

Aby otrzymać pomiary jak najbardziej dokładne przeprowadzono badania stale w tych samych warunkach. Do każdego pomiaru brano 3 g ilu. Powierzchnia lejka wynosiła 0,785 cm². W ten sposób na 1 cm² wypadło

około 4 g ilu, czyli placek o grubości 1,5—2 cm. Wybierając taką grubość placka, zmierzano do tego, żeby pracować w warunkach przemysłu używającego sączenia, gdzie otrzymuje się placki zbliżone do tej grubości.

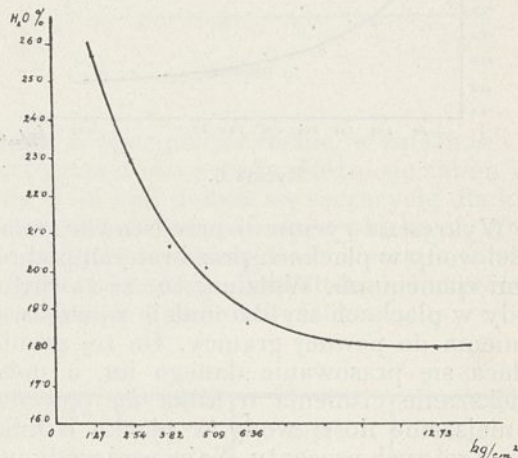
Il wprowadzano na filtr w następujący sposób. Odważano 3 g ilu, wsypywano go małymi porcjami do lejka, dając do każdej porcji ilu kilka kropel wody. W ten sposób uniknięto pozostania w placku powietrza, a przynajmniej pozostawało ono w minimalnej ilości. Dolewano dalej ostrożnie wody do 3/4 objętości, wkładano gumę, a na nią tłok odpowiednio obciążony. Używano ciśnień 1, 2, 3, 4, 5 i 10 kg na 0,785 cm co odpowiada 1,27, 2,55, 3,82, 5,10, 6,37, 12,74 kg/cm².

Pod tem ciśnieniem pozostawała woda a pod nią placek tak długo, aż się przesączyło około 2 cm³ wody. Przy ciśnieniu 1 kg przeszło przez filtr zaledwie kilka kropel wody. W tych warunkach otrzymane placki przy ciśnieniu od 3 kg w górę były zbite i twarde, a otrzymane przy 1 i 2 kg tworzyły papkę. W plackach tych oznaczano wodę, a z tych danych obliczano stosunek przestrzeni wolnej do zajętej. Wyniki podane są na tablicy 4.

TABLICA 4.

Ciśnienie kg/cm ² . . .	1,27	2,55	3,82	5,10	6,37	12,7
Przestrzeń zajęta %	74,15	77,00	79,33	79,84	81,36	82,01
Przestrzeń wolna %	28,85	23,00	20,67	20,16	18,64	17,99

Wykres na rycinie 5 przedstawia zmianę ilości wody w zależności od ciśnienia pod którym przez te placki przesączamy wodę. Krzywa ta opada początkowo dosyć stromo, aby od ciśnień powyżej 5 kg/cm² opadać dalej łagodnie. Można z tego wnosić



Rycina 5.

że dla danego ilu ciśnienie około 5 kg na cm² jest ciśnieniem najkorzystniejszym, dla otrzymania najmniejszej ilości wody w placku, przy sączeniu. Przy dalszym wzroście ciśnienia zmienia się minimalnie ilość wody w placku.

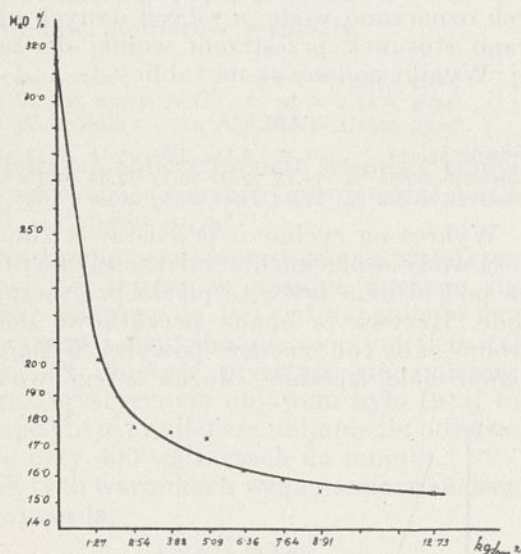
TABLICA 5.

Ciśnienie kg/cm^2 . . .	0	1,27	2,55	3,82	5,10	6,37	7,64	8,92	12,74
Przestrzeń zajęta % . . .	68,48	79,66	82,17	82,27	82,57	83,71	84,11	84,58	84,74
Przestrzeń wolna % . . .	31,52	20,34	17,83	17,73	17,43	16,29	15,89	15,42	15,26

Dalej badano stosunek przestrzeni wolnej do zajętej w plackach z ilu otrzymywanych przy prasowaniu go pod różnymi ciśnieniami.

Do pomiarów użyto tego samego lejka, co poprzednio. Po wysypaniu do lejka ilu w identyczny sposób jak przy poprzednich pomiarach, wkładano tłok aż do oporu placka. Drobną część wody wyciekała górą, a reszta wody tworzyła warstwę między tłokiem, a wewnętrzną warstwą rurki i w ten sposób nie dopuszczała powietrza do placka. Tłok obciążałem: 1,27; 2,55; 3,82; 5,10; 6,37; 7,64; 8,92; 12,74 kg/cm^2 .

Pod tem ciśnieniem pozostawał placek przez trzy godziny. W tak otrzymanym placku oznaczano wodę, a z zawartości wody obliczano stosunek przestrzeni wolnej do zajętej. Otrzymane wyniki podane są na tablicy 5.



Rycina 6.

Wykres na rycinie 6 przedstawia zmianę ilości wody w plackach prasowanych pod różnymi ciśnieniami. Widzimy tu, że zawartość wody w plackach szybko maleje ze wzrostem ciśnienia do pewnej granicy. Do tej granicy oplaca się prasowanie danego ilu, a dalsze zwiększanie ciśnienia o kilka kg powoduje zmniejszenie ilości wody w placku o kilkanaście setnych procentu. Najwięcej wody usunięto z placka przy ciśnieniu 1,2739 kg/cm^2 a mianowicie przeszło 30%.

W dalszym ciągu badano szybkość sączenia ilu w zależności od grubości placka i ciśnienia.

Do badań użyto tego samego lejka co poprzednio, a jako medium sącącego użyto siatki miedzianej.

Ciśnienie wywoływano hydrostatycznym słupem wody. Szeroki rozdzielacz połączony rurkami szklanymi z lejkiem, a zmieniając długość rurek otrzymywano żądane ciśnienia. Wysokość słupa wody mierzono dokładnie i utrzymywano stały poziom wody. Błąd tu wynosił ± 1 cm . Temperatura wody wahała się od 18 — 20°. Używano wody dystylowanej.

Wszystkie pomiary ograniczały się do mierzenia czasu, w którym przesączyla się stała ilość wody przez filtr zawierający znaną ilość ilu, pod znanem ciśnieniem.

Ażeby otrzymać równomierną warstwę ilu na siatce, postępowano w następujący sposób. Z 10 g ilu zrobiono zawiesinę w 1000 cm^3 wody, mieszając nabierano pipetą odpowiednią ilość tej zawiesiny i wprowadzano ją na filtr. Przechodzącą początkowo mętną ciecz wprowadzano z powrotem na filtr, aż do zupełnego sklarowania przesącza. Teraz łączono lejek zapomocą rurek szklanych i gumowych o żądanej długości z rozdzielaczem, cały aparat bardzo wolno napełniano wodą, zwiększając przez to ciśnienie, aż do ciśnienia żadanego. Po przesączeniu się 10 cm^3 wody podstawiło kolbkę miarową na 50 cm^3 i mierzono czas potrzebny do przesączenia tej ilości wody.

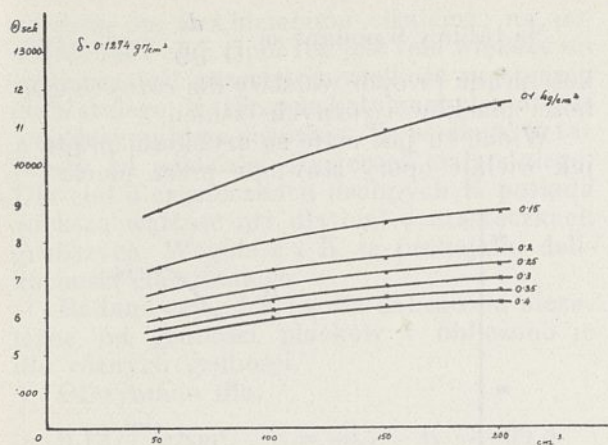
Wprowadzając większe ilości zawiesiny otrzymywano odpowiednio grubsze placki, a wydłużając rurki otrzymywano wyższe ciśnienia. Do obliczeń zamiast grubości placka brano jego ciężar.

Specjalne trudności wyloniły się z powodu zabijania się siatek. Dlatego do pomiarów używano siatek, przez które poprzednio dwa razy sączono, robiono z nimi pięć pomiarów, a po każdym pomiarze dobrze przemywano wodą. Przy wszystkich dalszych obliczeniach pominięto opór siatki, gdyż nie stoi on w żadnym stosunku do oporu całego placka.

Zauważono przy pierwszych pomiarach, że przy sączeniu wody przez dany placek, szybkość prądu stale się zmniejszała, czyli innymi słowy opór placka wzrastał. Można z tego wnioskować, że struktura i objętość placków z ilu zmieniają się w czasie sączenia, przy stałym ciśnieniu. Tego objawu nie ma przy ciałach dobrze się sączących.

Na tablicy 6 podane są czasy potrzebne do przesączenia czterokrotnie 50 cm^3 wody przez placki 0,1277 g na 1 cm^2 przy ciśnieniach 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3; 0,4 kg/cm^2 .

Wykresy na rycinie 7 przedstawiają wzrost czasów sączenia dla każdego następnego 50 cm^3 wody dla różnych ciśnień. Widzimy tu, że czasy potrzebne do przesączenia każdego następnego 50 cm^3 wody rosną najszybciej



Rycina 7.

TABLICA 6.

$\frac{P \text{ kg/cm}^2}{V \text{ cm}^3}$	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4
50	8800	7260	6660	6225	5935	5610	5400
50	9825	7905	7170	6710	6385	6110	5865
50	10820	8370	7425	7080	6700	6424	6140
50	11425	8670	7670	7275	6920	6570	6280

przy ciśnieniach 0,1 kg/cm², a przy wyższych ciśnieniach coraz wolniej.

Do dalszych obliczeń użyto wzoru v a n G i l s e 'g o⁴).

$$\frac{1}{O} \frac{dv}{d\theta} = \frac{P}{r}$$

gdzie: O = powierzchnia sącząca, v = przesączona objętość cieczy, θ = czas, P = ciśnienie, r = opór placka.

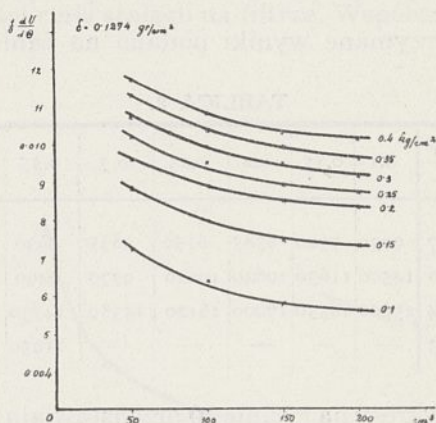
$\frac{1}{O} \frac{dv}{d\theta}$ jest to szybkość prądu wyrażona w cm³/cm² · sek. Obliczenia dla szybkości prądu dla warstwy 0,1277 g/cm² i oporu r tej warstwy dla różnych ciśnień podane są na tablicy 7.

Wykres na rycinie 8 przedstawia zmianę

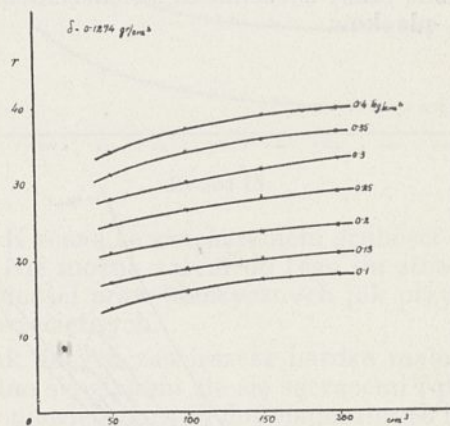
⁴) I. P. M. Gilse. Bijdrage tet kennis van het filtreeren.

szybkości prądu a wykres na rycinie 9, zmianę oporu placka w zależności od ilości przesączanej wody.

Z tych wykresów widać, że szybkość prądu i opór placka nie są stałe, ale szybkość prądu



Rycina 8.



Rycina 9.

maleje, a opór placka rośnie, w zależności od ilości przesączanej wody. Różni się zatem badany il od ciał dobrze się sączących, dla których szybkość prądu i opór placka są stałe, po przesączeniu każdej ilości cieczy, a zależne są tylko od rodzaju ciała stałego, temperatury, ciśnienia i grubości placka.

TABLICA 7.

$\frac{P \text{ kg/cm}^2}{V \text{ cm}^3}$	0,1		0,15		0,2		0,25		0,3		0,35		0,4	
	$\frac{1}{O} \frac{dv}{d\theta}$	r	$\frac{1}{O} \frac{dv}{d\theta}$	r	$\frac{1}{O} \frac{dv}{d\theta}$	r	$\frac{1}{O} \frac{dv}{d\theta}$	r	$\frac{1}{O} \frac{dv}{d\theta}$	r	$\frac{1}{O} \frac{dv}{d\theta}$	r	$\frac{1}{O} \frac{dv}{d\theta}$	r
50	0,0072	13,9	0,0088	17,0	0,0096	20,8	0,0102	24,5	0,0107	28,0	0,0113	31,0	0,0117	34,2
50	0,0064	15,6	0,0080	18,8	0,0089	22,5	0,0095	26,3	0,0099	30,1	0,0103	34,0	0,0108	37,0
50	0,0058	17,3	0,0075	20,0	0,0085	23,5	0,0089	28,1	0,0095	31,7	0,0099	35,4	0,0103	38,8
50	0,0056	17,9	0,0073	20,6	0,0083	24,1	0,0087	28,7	0,0091	33,0	0,0096	36,5	0,0101	39,8

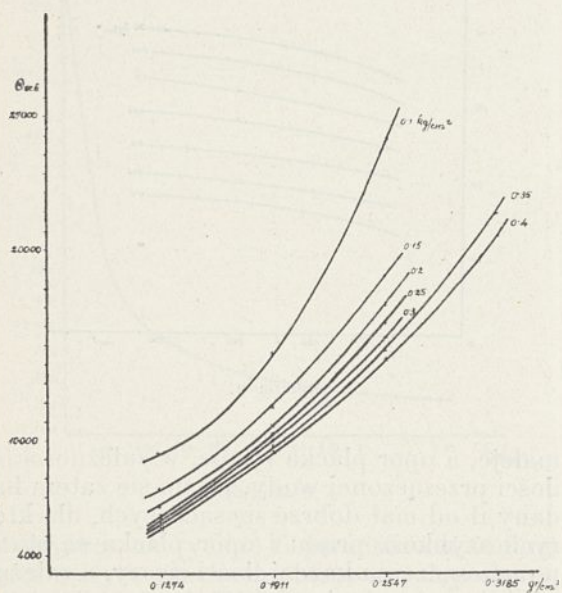
W dalszym ciągu badano wpływ ciśnienia i grubości placka na szybkość prądu i opór placka. Pomiary wykonano dla placków 0,1277; 0,1916; 0,2554; 0,3193 g/cm² przy ciśnieniu od 0,1 do 0,4 kg/cm². Mierzono czas potrzebny do przesączenia pierwszych 50 cm³ wody.

Otrzymane wyniki podano na tablicy 8.

TABLICA 8.

Płg/cm ² g/cm ²	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4
0,1277	9030	7320	6585	6150	5835	5630	5335
0,1916	14500	11630	10620	10210	9770	9490	9180
0,2554	25600	18550	17000	16120	15380	14730	14140
0,3193	—	—	—	—	—	21950	20700

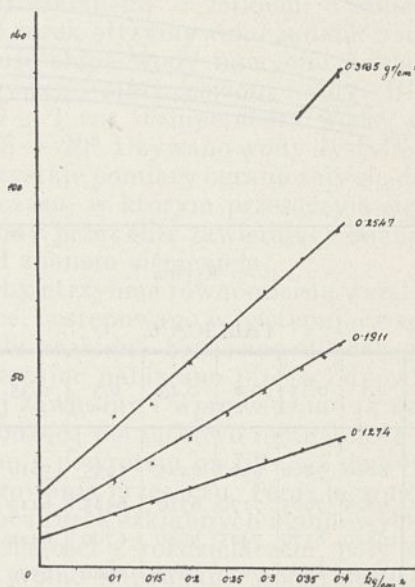
Wykresy na rycinie 10 przedstawiają zmianę czasów sączenia w zależności od grubości placków. Z tych wykresów widzimy jak szybko rosną czasy sączenia ze zwiększeniem grubości placków.



Rycina 10.

Na tablicy 9 podane są $\frac{1}{O} \frac{dv}{d\theta}$ czyli szybkość prądu i r opór warstwy dla różnych grubości placków i różnych ciśnień.

Widać tu jak małe są szybkości prądu a jak wielkie opory stawiane przez placki.



Rycina 11.

Wykresy na rycinie 11 przedstawiają zmianę oporów placków w zależności od ciśnienia. Dla danej grubości placka mamy tu linie proste, które przedłużone przecinają oś y a z osią x tworzą pewien kąt. Te linie proste według *van Gils'e'g'o* spełniają równanie:

$$r = (c + KP) \delta$$

gdzie c jest odcinkiem odciętym na osi y , K jest tangensem kąta nachylenia tej linii, a δ jest ilością g/cm².

Z wykresu na rycinie 10 nie można bezpośrednio mierzyć K , gdyż r i P nie są przedstawione jednakowymi liczbowo odcinkami. Racjonalnego wykresu podać nie można z powodu jego wielkich rozmiarów. Według *Gils'e'g'o* c jest to opór jaki posiada 1 g ciała stałego (w stanie wilgotnym), gdy ta ilość

TABLICA 9.

Płg/cm ² g/cm ²	0,1		0,15		0,2		0,25		0,3		0,35		0,4	
	$\frac{1}{O} \frac{dv}{d\theta}$	r	$\frac{1}{O} \frac{dv}{d\theta}$	r	$\frac{1}{O} \frac{dv}{d\theta}$	r	$\frac{1}{O} \frac{dv}{d\theta}$	r	$\frac{1}{O} \frac{dv}{d\theta}$	r	$\frac{1}{O} \frac{dv}{d\theta}$	r	$\frac{1}{O} \frac{dv}{d\theta}$	r
0,1277	0,0070	14,2	0,0086	17,3	0,0096	20,8	0,0103	24,3	0,0108	27,8	0,0113	30,9	0,0119	33,6
0,1916	0,0044	22,7	0,0055	27,5	0,0059	33,9	0,0062	40,4	0,0065	46,1	0,0067	52,5	0,0068	58,8
0,2554	0,0025	40,0	0,0035	42,9	0,0037	54,1	0,0039	64,1	0,0041	73,2	0,0043	81,4	0,0045	88,8
0,3193	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,00291	20,7	0,00311	29,0

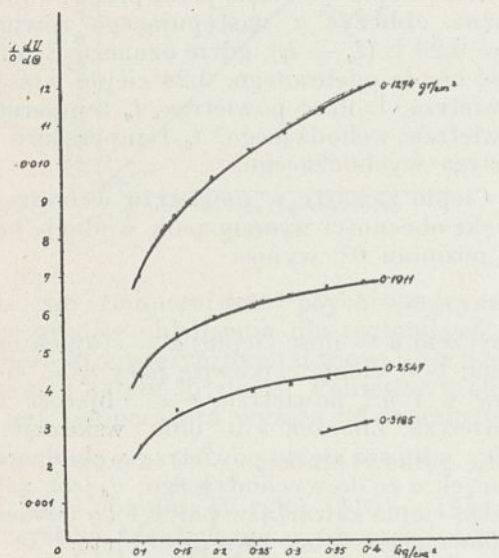
osadziła się bez działania ciśnienia, na powierzchni 1 cm^2 . Opór ten jest tem większy im mniejsza jest przeciętna wielkość cząsteczek ciała stałego. K (tangens kąta nachylenia) jest współczynnikiem ciśnienia. Ta wielkość K też zależy od wielkości cząsteczek ciała stałego. Dla ciał o cząsteczkach drobnych K posiada większą wartość niż dla ciał o cząsteczkach grubszych. Wogóle c i K są funkcjami delikatności ciała stałego.

Badano czy c i K są dla danego iłu niezależne od grubości placków i obliczono je dla różnych grubości.

Otrzymano dla:

0,1277 g/cm^2	$c = 56,7$	$K = 506,3$
0,1916 „	$c = 62,4$	$K = 635,1$
0,2554 „	$c = 67,6$	$K = 691,8$

Widzimy tu, że c i K dla danego iłu rosną w miarę wzrostu grubości placków, co nie zachodzi przy ciałach dobrze się sączących, dla których c i K są stałymi.



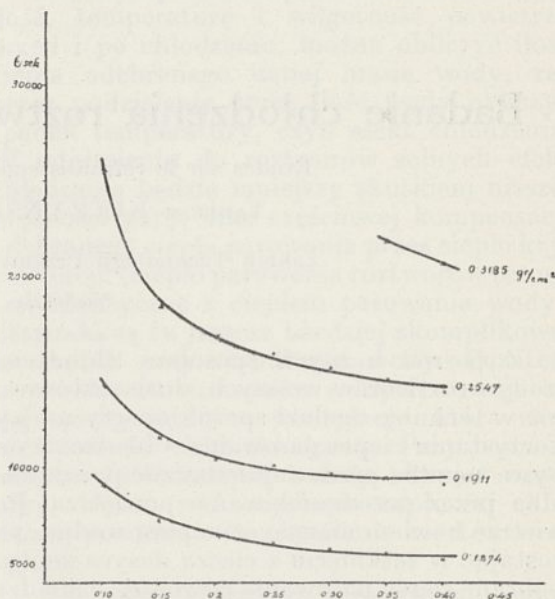
Rycina 12.

Wykresy na rycinie 12 przedstawiają zmianę szybkości prądu $\frac{1}{O} \frac{dv}{d\theta}$ w zależności od ciśnienia dla różnych grubości placków. Widać tu, że szybkość prądu w zależności od ciśnienia szybciej rośnie przy warstwach cieńszych.

Wykresy na rycinie 13 przedstawiają zmianę czasów sączenia w zależności od ciśnienia dla różnych grubości placków. Krzywe początkowo strome, opadają dalej łagodnie. Wzrost ciśnienia od 0,1 do 0,15 kg/cm^2 powoduje największe obniżenie czasów sączenia.

Reasumując nasze spostrzeżenia widzimy, że ten il zachowuje się odmiennie, aniżeli ciała dobrze się sączące. Już przy samym prze-

chodzeniu cieczy przez plackę, rośnie jego opór, a szybkość prądu maleje, i to szybciej przy ciśnieniach niższych aniżeli przy wyższych. Ze wzrostem ciśnienia szybkość prądu rośnie początkowo szybko, potem coraz wolniej. Opór placków nie jest proporcjonalny do ilości ciała stałego na filtrze. Współczynni-



Rycina 13.

ki c i K rosną ze zwiększeniem grubości placków. Nie można zatem do tego iłu stosować w ogólności praw identycznych jak przy ciałach przeciętnych.

Jak dotychczas jeszcze bardzo mało zajmowano się ciałami źle się sączącymi i posiadamy niewiele danych doświadczalnych i liczbowych, aby móc ten problem ująć w ogólniejsze ramy. Czeka on jeszcze na racjonalne prace o ogólnym charakterze.

Badania jednak empiryczne, jak powyższe, dają możliwość najlepszego rozwiązania sączenia w praktyce. Musi się dla każdego ciała (źle się sączącego) wyznaczać optimum ciśnienia, grubości placka, temperatury, aby przy danym składzie roztworu i stosunku cieczy do ciała stałego znaleźć najlepsze warunki oddzielenia ciała stałego od cieczy.

Kończąc poczuwam się jeszcze raz do obowiązku podziękowania kierownikowi Zakładu prof. Dr. T. Kuczyńskiemu za wskazanie mi tematu oraz za wskazówki i pomoc udzielane mi w czasie wykonywania pracy.

ZUSAMMENFASSUNG

Gesetze der Lehmfiltration.

Es wurden die Gesetze der Filtration von schwer filterbaren Lehmen geprüft.

Es wurde das Verhältnis des freien und des durch die

Lehmteilchen eingenommenen Raumes unter verschiedenartigen Bedingungen sowie unter Anwendung verschiedener Drucke untersucht. Weiter wurde die Durchlässigkeit des Lehms in Abhängigkeit von der Kuchenstärke und von dem ausgeübten Drucke gemessen und aus den erhaltenen Zahlen der Kuchenwiderstand während der Filtration errechnet. Die Resultate weisen wesentliche Abweichun-

gen von den Filtrationsgesetzen der leichtfiltrierbaren Körper auf.

Es wird speziell darauf hingewiesen, dass die Filtration mit Druckerhöhung unter einem vorher experimentell zu bestimmenden Druckoptimum zu erfolgen hat.

Lwów, Polen. Technische Hochschule.

Institut für Anorganisch-Chemische Technologie.

Badanie chłodzenia roztworów przy pomocy powietrza

Études sur le refroidissement des solutions au moyen de l'air

TADEUSZ KUCZYŃSKI i WOJCIECH OLPIŃSKI

Zakład Technologji Przemysłu Solnego Politechniki Lwowskiej

Nadeszło 25 września 1933

Z pośród licznych sposobów chłodzenia wody i roztworów wodnych, duże zastosowanie w technice znalazł sposób oparty na wykorzystaniu ciepła parowania. Chłodzenie odbywa się albo przez adyabatyczne parowanie, albo przez przedmuchiwanie powietrza. Powietrze bowiem nienasycone parą wodną, pozostając w zetknięciu z cieczą dosyca się, zaś pobrane ciepło parowania powoduje ochładzanie się. Ponieważ z drugiej strony roztwory dążą do wyrównania swej temperatury z powietrzem, więc efekt chłodzenia bardzo gorących cieczy jest tem intensywniejszy. Ochładzanie zaś poniżej temperatury powietrza jest opłacalne tylko podówczas jeżeli parowanie przebiega tak szybko, że roztwór nie ma czasu na pobranie ciepła z otoczenia. Oczywiście chłodzenie oparte na tej zasadzie znajdzie zastosowanie tylko dla takiego rozpuszczalnika, którego nie regeneruje się, to jest dla wody.

Stosunkowo dokładnie zostało opracowane chłodzenie powietrzem ciepłych i letnich wód przemysłowych. Do opracowania tego zmusiła konieczność sprecyzowania gwarancji przy dostarczaniu i kontrola działalności chłodni. Naszym zadaniem było opracowanie teorii chłodzenia roztworów solnych, ze specjalnym uwzględnieniem roztworów stosowanych w przemyśle potasowym. Ponieważ jakościowo proces chłodzenia wody i roztworów solnych jest bardzo zbliżony, przedstawimy najpierw najważniejsze badania przeprowadzone przez niektórych badaczy, nad chłodzeniem wody.

Pierwsze racjonalne badania chłodni powietrznych dla wody przeprowadza Otto Müller¹⁾. W pracy tej podaje teoretyczną podstawę procesu chłodzenia, którą jako mającą zastosowanie również do chłodzenia roztworów solnych za nim powtórzymy. Jeżeli chłodzimy powietrzem zimniejszym aniżeli wynosi temperatura cieczy chłodzonej, to ilość ciepła odebranego składa się z dwu czę-

ści: 1 ilości ciepła odebranej przez przewodnictwo, 2 przez parowanie.

Ilość ciepła odebraną przez przewodnictwo można obliczyć z następującego równania $E = 0,24 L (t_a - t_e)$, gdzie oznacza E jest to ilość ciepła odebranego, $0,24$ ciepło właściwe powietrza, L ilość powietrza, t_a temperatura powietrza wchodzącego, t_e temperatura powietrza wychodzącego.

Ciepło zawarte w powietrzu wchodzącem dzięki obecności w niem pary wodnej (licząc od poziomu 0^0) wynosi

$$d_e = \alpha_e \lambda_e \gamma_e v_e,$$

przyczem d = ilość ciepła; α = stopień nasycenia; λ = ciepło całkowite pary; γ = ciężar pary w $1 m^3$ powietrza; v = objętość $1 kg$ powietrza. Znaczek e u dołu wskazuje, że cyfry odnoszą się do powietrza wchodzącego, znaczek a że do wychodzącego; d_e jest zatem ilością ciepła zawartą w parze $1 kg$ powietrza wchodzącego, które zajmuje objętość v . Podobnie zawarte jest w parze powietrza wychodzącego ciepło:

$$d_a = \alpha_a \lambda_a \gamma_a v_a.$$

Gdy zaś w jednostce czasu przepływa $L kg$ powietrza, wówczas wzrost zawartości ciepła w powietrzu, dzięki parowaniu, wynosi:

$$V = L (\alpha_a \lambda_a \gamma_a v_a - \alpha_e \lambda_e \gamma_e v_e)$$

czyli razem ilość ciepła odebranego substancji wynosi:

$$E + V = L [0,24 (t_a - t_e) + \alpha_a \lambda_a \gamma_a v_a - \alpha_e \lambda_e \gamma_e v_e]$$

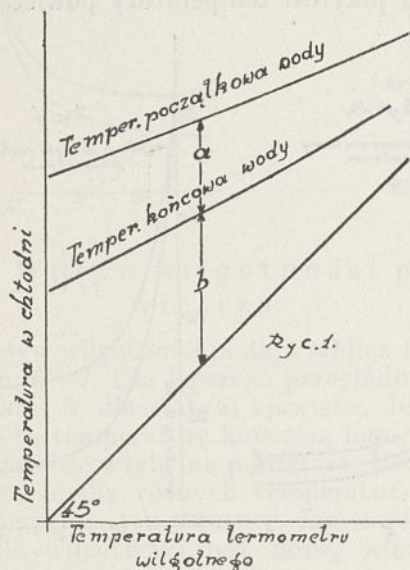
Równaniami temi zajmuje się również Weiss²⁾. Obniżenie temperatury wody za-

*) Referat wygłoszony na III Zjeździe Chemików Polskich we Lwowie.

1) Z. Ver. deut. Ing 49:5 (1905).

2) Weiss. Die Kondensation. Berlin, 1910.

leży od wilgotności i temperatury powietrza, czyli od każdorazowego stanu atmosfery. Maksymalną obniżkę temperatury dla wody podaje oznaczenie psychrometryczne, którą to temperaturę nazywa granicą chłodzenia τ . Müller układa wykres (rycina 1), w którym na jednej osi odcina temperaturę psychrometryczną, na drugiej jednoczesną temperaturę wody wchodzącej i wychodzącej z chłodni. Ponieważ idealny wypadek byłby wówczas, gdyby temperatura w chłodni rów-



nała się temperaturze psychrometrycznej, więc granicę chłodzenia dla rozmaitych warunków atmosferycznych stanowi linja nachylona pod kątem 45° do osi. Ponieważ w chłodni jest temperatura wyższa od teoretycznej,

więc stosunek $\frac{a}{a+b}$ podaje według niego dzielnosc chłodni. W roku 1910 — 1914 Towarzystwo Elektryczne w Chorzowie zbudowało specjalną chłodnię badawczą. Zbadano chłodzenie wody w rozmaitych warunkach, szczególnie dla zmiennego obciążenia. Wyniki podaje Geibel³⁾. Są one w ogólności zgodne z badaniami Müllera. K. Neuma⁴⁾ wyprowadza z zasad termodynamiki wyjaśnienia procesów zachodzących w czasie chłodzenia wody i ustala równania, pozwalające na obliczenie temperatury końcowej w chłodni. We wszystkich tych badaniach uderza, że badacze zadowolili się stwierdzeniem faktu, że w chłodni oddaleni jesteśmy od temperatury psychrometrycznej, nie starając się bliżej wyjaśnić tego co w swej konsekwencji przyczyniłoby się również do dalszego ulepszenia chłodni. Dla wyjaśnienia dostatecznym nam się wydaje przyjąć, że psychrometr podaje temperaturę w stanie równowagi, która ustala się po pewnym krótszym, lub dłuższym czasie, zaś czas zetknięcia wo-

dy z powietrzem w chłodni nie pozwala najczęściej na dojście do tego stanu równowagi. Zainteresowała nas zatem kinetyka procesu, czyli jak przebiega chłodzenie, w zależności od czasu i czy dla wydatniejszej poprawy chłodzenia trzeba znacznie powiększyć czas przebywania w chłodni.

Jak wyżej zostało przedstawione, znając ilość, temperaturę i wilgotność powietrza przed i po chłodzeniu, można obliczyć ilość ciepła odebranego danej masie wody, zaś przez podzielenie przez ilość wody obliczyć spadek temperatury, czyli efekt chłodzenia. W odniesieniu do roztworów solnych efekt chłodzenia będzie mniejszy skutkiem niższej prężności pary, oraz częściowej kompensacji odebranego ciepła parowania przez ciepło krystalizacji, (ciepło parowania roztworów też nie jest identyczne z ciepłem parowania wody). Stosunki są tu jeszcze bardziej skomplikowane aniżeli przy chłodzeniu wody. Poza to w chłodzeniu roztworów solnych stosuje się najczęściej sztuczną wentylację, która również zmienia efekt chłodzenia. Przy badaniu chłodni technicznych należy również oznaczyć stopień wykorzystania zdolności chłodzącej powietrza dla określenia kosztów wentylacji.

Dla systematycznego opracowania zagadnienia ustalono parametry jakim podlega kinetyka procesu chłodzenia:

A. Parametry powietrza:

- 1) temperatura powietrza,
- 2) wilgotność powietrza,
- 3) chyżość powietrza (a stąd wynikający nadmiar względnie niedomiar powietrza).

B. Parametry roztworu:

- 4) skład roztworu chłodzonego,
- 5) powierzchnia roztworu (rozwiniecie powierzchni na 1 m^3 roztworu),
- 6) temperatura początkowa roztworu.

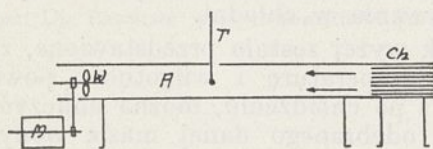
C. Parametry aparatu.

Należy zaznaczyć, że poszczególne krzywe chłodzenia nie podają cyfr bezwzględnych. Termometr bowiem wskazywał temperaturę z pewnym opóźnieniem, które zależne jest od grubości owinięcia muślinu, przewodnictwa cieplnego i bezwładności termometru. Zatem doświadczenia robione w innych warunkach aparaturowych dadzą inne krzywe, jednak wpływ parametrów takich, jak temperatura powietrza, wilgotność, czy chyżość będzie identyczny.

³⁾ Über Wasserrückkühlung, Z. Ver. deut. Ing. 66. 31 (1922).

⁴⁾ Beurteilung von Kaminkühlern. Z. Ver. deut. Ing. 65. 1071 (1921).

Zbadano zależność chłodzenia od czasu przy zmianie poszczególnych parametrów. Badania przeprowadzono w aparaturze nazwanej pseudopsychrometrem (rycina 2); składał się on z okrągłej rury drewnianej A długo-



Ryc. 2.

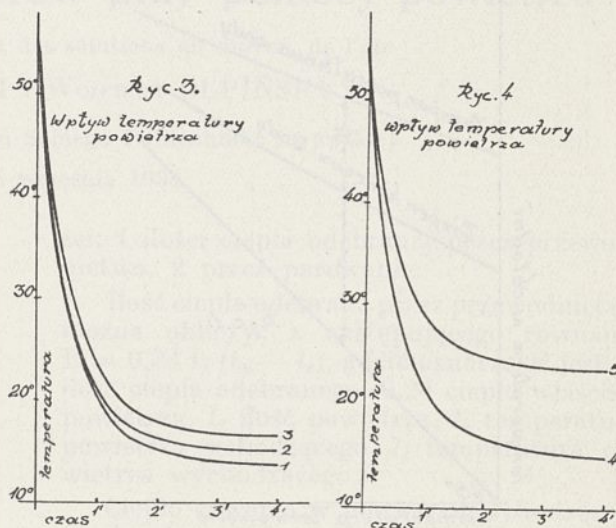
giej 1 m, średnicy 10 cm, w środku długości rury zrobiony był otwór dla umieszczenia termometru T, u jednego wylotu rury umieszczono wentylator skrzydełkowy W połączony z motorkiem elektrycznym M, pozwalającym na regulację ilości obrotów, u wylotu drugiego załączono siatkę elektrycznie ogrzewaną dla ogrzewania powietrza, względnie chłodzić Ch złożoną z wielkiej ilości rurek miedzianych chłodzonych mieszaniną oziębiającą dla chłodzenia powietrza. Urządzenie to służyło również jako pewien rodzaj kraty aerodynamicznej i zwiększały równomierność przepływu. Po puszczeniu w ruch wentylatora i zmierzeniu chyżości powietrza anemometrem i jego temperatury wstawiano termometr owinięty muślinem nasyconym wodą i oznaczano w ten sposób wilgotność powietrza. Wilgotność obliczano według tabel psychrometrycznych⁵⁾. Następnie wstawiano termometr owinięty muślinem, zwilżony roztworem badany m ogrzany do 55°. Temperaturę tę wybrano jako początkową, gdyż od tej temperatury zaczyna się zwykle chłodzenie w chłodniach technicznych. Notowano spadek temperatury co 10 sek przez 1 minutę, potem co 30 sek do ustalenia temperatury. W tekście zastosowano następujące oznaczenia:

- ψ wilgotność względna powietrza,
- α wilgotność bezwzględna powietrza,
- T_p temperatura powietrza,
- v chyżość powietrza,
- T_π temperatura początkowa ługu,
- T_b temperatura bieżąca ługu,
- T_τ temperatura końcowa ługu (granica chłodzenia).

1) Wpływ temperatury powietrza.

Przy badaniu tego parametru należało zachować stałymi wszystkie inne wymienione parametry, zaś zmieniać tylko temperaturę, ponieważ jednak przy ogrzewaniu powietrza maleje jego nasycenie względne, które decy-

duje właśnie o zdolności chłodzenia, więc przy ogrzaniu dosycano powietrze parą przed wejściem do aparatu. Dość trudno było uregulować odpowiednio dodatek pary, by wilgotność mimo odgrzania utrzymała się stała. Wyniki podaje tablica I i wykresy 3 i 4. Wpływ temperatury najwyraźniejszy jest na rysunku 4, z powodu dużej rozpiętości temperatur powietrza 20,3° i 29°. Z dat tych widać, że przy zachowaniu wszystkich parametrów stałymi i zmianie tylko temperatury powietrza przyrost temperatury powietrza o 1°

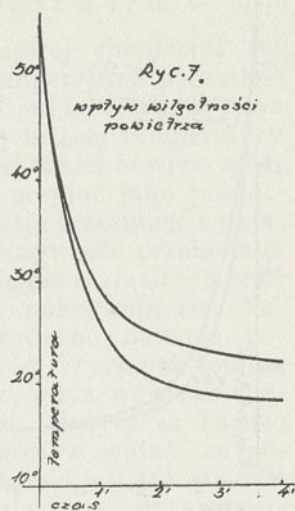
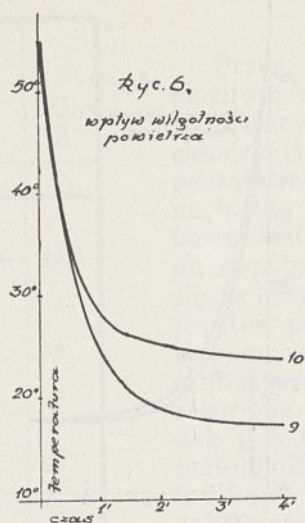
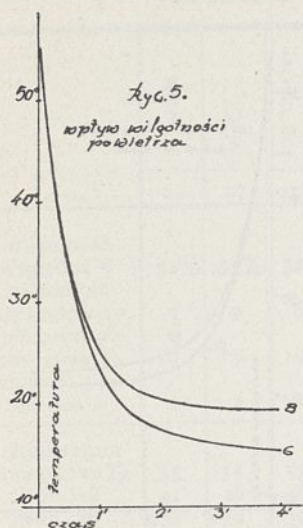


powoduje również przyrost temperatury końcowej roztworu chłodzonego o 1° przy stałej wilgotności względnej. Temperatury pośrednie też odpowiednio mniej się zmieniają.

Tablica I.

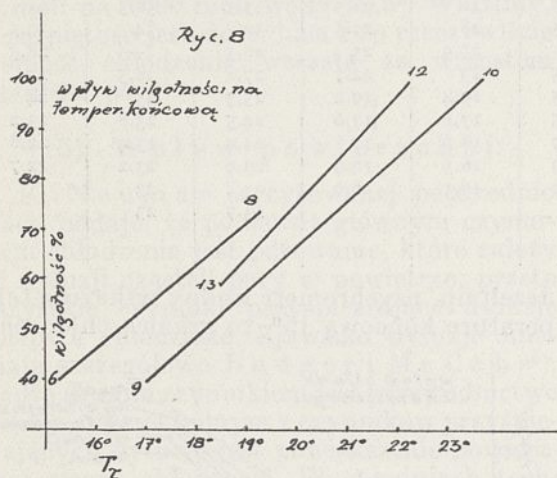
L. p.	1	2	3	4	5
wilgotność względna ψ	40%	40%	40%	35%	35%
wilgotność bezwzględna α	6	6,8	7,2	6	11
temperatura powietrza T_p	17,7	19,6	21,2	20,3	29
chyżość powietrza v	2	2	2	2	2
temperatura początkowa T_π	55	55,0	55	55	55
10 sek	43,5	43,0	45	44,5	46
20 „	35	35,5	37	36,5	39,5
30 „	29	29	32	31	35,5
40 „	25	25,5	28	26,5	32,5
50 „	22	23	25,5	23,5	30
60 „	20	21	23	21,5	28,5
1,30 min	16,3	17,5	19,4	17,8	25,8
2 „	15	16,2	17,8	16,3	24,6
2,30 „	14,3	15,6	17	15,4	24,3
3 „	14,2	15,4	16,6	15,2	23,8
3,30 „	14,1	15,3	16,5	15	23,6
4 „	14	15,3	16,5	15	23,5
4,30 „	14				

⁵⁾ Landolt-Börnstein, wydanie V, tom II. 1325.



2) Wpływ wilgotności powietrza:

Wpływ wilgotności podają tablica II i wykresy 5, 6 i 7. Dla lepszego przeglądu ułożono wykres 8, dla statyki zjawiska. Jedna oś podaje tu temperaturę końcową ługu, a druga wilgotność względną powietrza. Można zauważyć, że dla różnych temperatur powietrza przyrost temperatury końcowej przy wzroście wilgotności jest mniej więcej ten



sam i wynosi średnio przy wzroście wilgotności o 10%, 1° przyrostu temperatury końcowej roztworu. Ponieważ przy wilgotności powietrza 100% nie ma parowania cieczy, więc spadek temperatury spowodowany jest wyłącznie przewodnictwem cieplnym, o ile powietrze się nie ogrzewa.

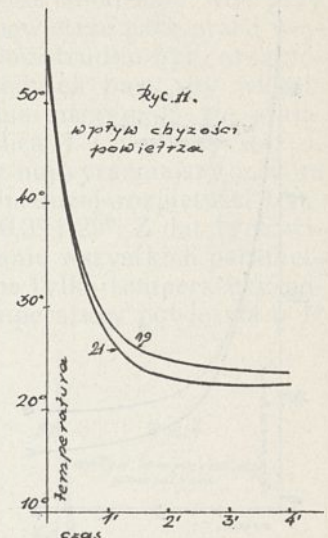
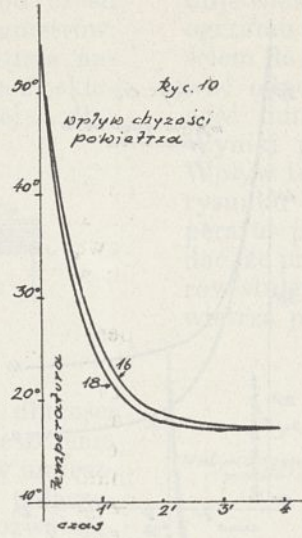
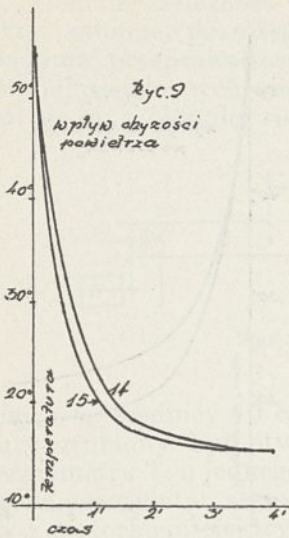
3) Wpływ chyżości powietrza.

Wpływ chyżości powietrza badano w granicach 1 do 2,5 m na sek, gdyż na taką tylko rozpiętość pozwoliła aparatura. Wyniki po-

Tablica II.

L. p.	6	8	9	10	12	13
wilgotność względną ψ	40%	74%	39%	100%	100%	59%
wilgotność bezwzględna α	6,4	12,1	7,2	18,7	17,5	10,3
temperatura powietrzna T_p	19,5	19,5	21,2	21,5	20,5	20,5
chyżość powietrza v	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
temperatura początkowa T_π	55	55	55	55	55	55
10 sek	46	46	45,5	47,5	47	47
20 „	38	38,5	38,5	41	40	40
30 „	33	33,5	33,5	35,1	36	34,5
40 „	28,5	30	29,5	32	33	31
50 „	25,5	27	27	29,5	31	27,8
60 „	19,3	21,5	20,5	25,7	26,5	22
1,30 min	23,5	24,8	24,5	27,8	29	25,5
2 „	17,2	20,2	18,5	24,5	24,2	20
2,30 „	16,2	19,5	17,7	24,2	23	19
3 „	15,6	19,3	17,3	23,9	22,3	18,6
3,30 „	15,4	19,3	17,2	23,8	22,3	18,5
4 „	15,3		17	23,7		18,5
4,30 „	15,3		17			

dają tablica III i wykresy 9, 10 i 11. W porównaniu z poprzednimi widać, że wpływ chyżości powietrza na chłodzenie jest o wiele mniejszy, podczas gdy poprzednie parametry zmieniały całą krzywą chłodzenia, to chyżość ma wpływ wyraźniejszy tylko w początkowym stadium chłodzenia, natomiast na temperaturę końcową nie wpływa. Ma to duże znaczenie dla technicznych chłodzi, gdyż jak widać zwiększenie chyżości skraca w pewnym stopniu proces chłodzenia i przez to się zbliża do granicy chłodzenia, a więc i zwiększa dzielność chłodzi. Nie można jednak iść z chyżością zbyt daleko, gdyż wówczas następują straty przez rozpylenie. Müller w cytowanej poprzednio pracy podaje, że dla wody już przy chyżości 4 m na sek powstają



Tablica III.

L. p.	14	15	16	17	18	19	20	21
wilgotność względna ψ	40%	40%	39%	39%	39%	100%	100%	100%
wilgotność bezwzględna α	6,4	6,8	7,2	7,2	7,2	18,7	18,7	18,7
temperatura powietrza T_p	19,5	19,6	21,2	21,2	21,2	21,5	21,5	21,5
chyzość powietrza v	1,5	2	1,5	2	2,5	1,5	2	2,5
temperatura początkowa T_π	55	55,0	55	55	55	55	55	55
10 sek	46	45	45,5	45	45	47,5	48	46,5
20 „	38	36,0	38,5	37	37	41	42	—
30 „	33	29	33,5	32	31,5	35,5	36,5	34
40 „	28,5	25,5	29,5	28	27,5	32	34	30,5
50 „	25,5	23	27	25,5	25	29,5	—	28,5
60 „	23,5	21	24,5	23	22,7	27,8	28,5	27
1,30 min	19,3	17,5	20,5	19,4	19,2	25,7	25	24
2 „	17,2	16,2	18,5	17,8	17,6	24,5	23,8	23,2
2,30 „	16,2	15,6	17,7	16,6	17	24,2	23,4	22,8
3 „	15,6	15,4	17,3	16,5	16,9	23,9	23,2	22,7
3,30 „	15,4	15,3	17,2	16,5	16,9	23,8	23	—
4 „	15,3	15,3	17	17	—	23,7	23	—
4,30 „	15,3	—	17	—	—	—	—	—

duże straty i określa optymalną chyzość na 3,5 m.

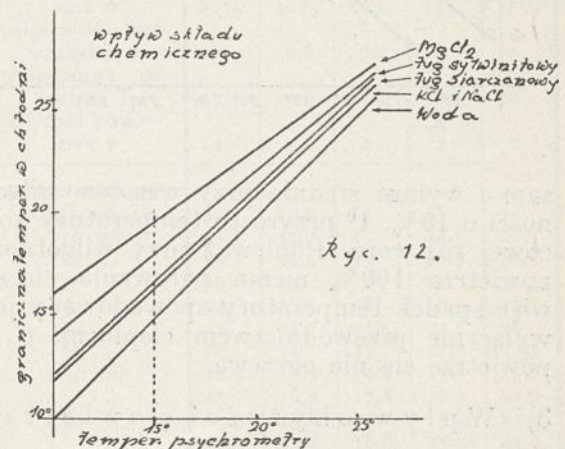
4) Wpływ składu roztworu.

Skład roztworu ma wpływ na zmianę zdolności chłodzenia z powodu zmiany prężności pary i wydzielania się w czasie chłodzenia pary i wydzielania się w czasie chłodzenia krystalizatu, który to efekt jest połączony z wydzielaniem ciepła krystalizacji, czyli z t. zw. ostatniem ciepłem rozpuszczalności. Poprzednie dane odnoszą się do ługu t. zw. macierzystego, o składzie w molach na 1000 moli wody: KCl — 11,83; $NaCl$ — 25,90; $MgCl_2$ — 26,57; $MgSO_4$ — 2,06.

Zbadano również chłodzenie ługu siarczanowego o składzie w molach na 1000 moli wody: $MgSO_4$ — 6,2; K_2SO_4 — 48,5; $NaCl$ — 4 oraz roztwory czystego KCl , $NaCl$ i $MgCl_2$, o składzie 56 moli na 1000 moli wody.

Wpływ składu chemicznego na temperaturę końcową podaje tablica IV i wykres 12.

Jeżeli np. psychrometr wodny wskazuje temperaturę końcową 15°, to granicą chłodzenia



dla wody będzie również 15° dla roztworu 56 moli KCl lub $NaCl$ na 1000 moli wody

Tablica IV.

	woda	MgCl ₂	ług macie- rzysty	ług siarcza- nowy	KCl	NaCl
L. p.	22	27	26	25	24	23
wilgotność względna ψ	52%	52%	52%	52%	52%	52%
wilgotność bezwzględna α	9	9	9	9	9	9
temperatura powietrza T_p	19	19	19	19	19	19
chylność po- wietrza v	2	2	2	2	2	2
temperatura początkowa T_{π}	55	55	55	55	55	55
10 sek	41	46	46,5	46	42	45
20 „	31	39	39,5	37	34	37
30 „	26	34	34,5	31,3	28,5	31,5
40 „	23	30,5	31	27,5	25	27,5
50 „	20	27,5	28	25	22,5	24
60 „	18,3	26	26	22,5	20,5	22,5
1,30 min	15,3	21,8	21,6	19	17,4	18,4
2 „	14,1	20,3	19,5	17,2	16,2	16,6
2,30 „	13,8	19,3	18,5	16,3	15,6	15,8
3 „	13,6	19	18	16	15,4	15,4
3,30 „	13,5	18,8	17,7	15,8	15,3	15,2
4 „	13,5	18,7	17,5	15,7	15,3	15,2
4,30 „		18,7	17,5	15,7		

16,5°, nieco wyższa dla ługu martwego, dla ługu sylwinitowego 18°, dla MgCl₂ o stężeniu 56 moli na 1000 moli wody 19,5°. Widzimy, że rozpiętość jest dość duża i że rzeczywiście zdolność chłodzenia wzrasta ze wzrostem przepływu pary.

5) Wpływ powierzchni:

K. Neuman w cytowanej poprzednio pracy podaje, że ponieważ głównym czynnikiem chłodzenia jest parowanie, które zależy od dyfuzji cząstek pary w powietrze, przeto wszystkie czynniki przyspieszające dyfuzję polepszą chłodzenie. Zjawisko dyfuzji omawiają szczegółowo Badger i McCabe⁶⁾. Nadto drugim czynnikiem jest przewodnictwo cieplne cieczy. Jednym z czynników przyspieszających dyfuzję jest powiększenie powierzchni cieczy chłodzącej. W chłodniach technicznych zadanie to spełniają specjalne dysze. Jednak podobnie jak z chylnością powietrza nie można iść zbyt daleko z rozpylaniem z obawy przed stratami. W badaniach niniejszych utrzymywano powierzchnię stałą dzięki stałej ilości owinięciu muslinu na bance termometru. Należy przyjąć, że szybkość chłodzenia jest wprost proporcjonalna do powierzchni liczonej w m² na m³ chłodzonego roztworu.

6) Wpływ temperatury początkowej roztworu:

Przez zbadanie krzywej chłodzenia od możliwie najwyższej temperatury początkowej cieczy, określa się jednocześnie krzywe chłodzenia od dowolnej niższej temperatury początkowej. Na krzywej takiej bowiem można każdą temperaturę przyjąć jako początkową. Jest to tylko kwestja przesunięcia układu współrzędnych. Rzeczywiście przekonano się, że krzywe chłodzenia dla rozmaitych temperatur początkowych, nakrywają się. Następnie więc przeprowadzano badania począwszy wyłącznie od 55°. Wyższych temperatur nie uwzględniono, gdyż wówczas spadek jest tak szybki, że odczyty są bardzo mało dokładne. Z wykresów widać, że początkowo krzywa chłodzenia jest tak stroma, że obciążanie chłodni cieczą gorętszą będzie miało mały wpływ na temperaturę końcową.

Wnioski ogólne.

Krzywą chłodzenia, podającą zależność temperatury od czasu chłodzenia podzielić można na dwie części. Okres spadku temperatury i okres utrzymywania się temperatury na pewnym stałym poziomie. Okresy te można nazwać kinetycznym i statycznym. Okres statyczny nie przedstawia równowagi statycznej, lecz kinetyczną, w której ilość ciepła odebranego cieczy przez parowanie jest równoważna ilości ciepła dostarczonego przez przewodnictwo. Przeprowadzone badania krzywej chłodzenia pozwalają na określenie dzielności danej chłodni oraz stwierdzenie, jak wpływa przedłużenie czasu zetknięcia cieczy chłodzonej, z powietrzem, na polepszenie dzielności chłodni, czyli pozwalają na ocenę skali możliwości konstrukcyjnych ulepszeń. Jeżeli bowiem w danej chłodni jesteśmy daleko od granicy chłodzenia, drobne nawet ulepszenia pozwalające na przedłużenie czasu, wpłynąć mogą wydatnie na obniżenie temperatury końcowej, a zatem podwyższą rentowność urządzenia. Jeżeli natomiast jesteśmy blisko tej granicy, efekt ulepszeń będzie mały. Poza tem z cyfr otrzymanych można przewidzieć, jaki wpływ wywierają czynniki atmosferyczne na temperaturę końcową.

Nie potrafiono dotychczas ułożyć równania krzywej kinetyki chłodzenia, pomimo pozornej prostoty zjawiska a to dla tego, że chłodzenie jest sumą chłodzenia przez przewodnictwo i parowanie, nadto krzywe przez nas kreślone są obciążone jeszcze parametrami aparatury. Można wprawdzie ustawić pewne empiryczne równania, ale wstrzymujemy się od tego, do czasu lepszego opanowania zagadnienia.

⁶⁾ Badger-Mc Cabe. Elemente der Chemie-Ingenieur-Technik.

ZUSAMMENFASSUNG

Untersuchungen über Luftkühlung
von Flüssigkeiten.

Es wurde die Statik und Kinetik der Luftkühlung von Lösungen bearbeitet, wobei die in Frage kommenden Parameter festgestellt wurden.

Die statischen Untersuchungen ermöglichen die Kon-

trolle der Leistungsfähigkeit der Kühlanlage, kinetische Prüfungen hingegen, welche hier erstmalig vorliegen, bringen Fingerzeige für die Bewertung der praktischen Möglichkeit des Erreichens von statischen Endtemperaturen in Luftkühlanlagen.

Lwów, Polen. Technische Hochschule
Institut für Kaliforschung.

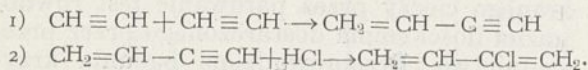
WACŁAW SZUKIEWICZ

POWSTANIE I ROZWÓJ PRZEMYSŁU SYNTETYCZNEGO KAUCZUKU W STANACH ZJEDNOCZONYCH I ROSJI.

Origine et développement de l'industrie de caoutchouc synthétique aux Etats — Unis et à l'U. R. S. S.

Katastrofalny spadek cen kauczuku naturalnego, oraz ogólny kryzys ekonomiczny nie zahamował prac nad syntezą kauczuku, prowadzonych w różnych państwach w dalszym ciągu. W St. Zjedn. i Rosji pracę tę prowadzono z różnych pobudek szczególnie intensywnie, i osiągnięto poważne sukcesy w niezależnych od siebie kierunkach.

Po czteroletnich poszukiwaniach w laboratorjach amerykańskiej firmy Du Pont de Nemours & Co. otrzymano przez syntezę w końcu 1931 r. nieznaną dotychczas substancję nazwaną chloroprenem, dającą po łatwej polimeryzacji i wulkanizacji produkt najbardziej zbliżony swymi własnościami do gumy. Chloropren otrzymuje się z acetyleny, który w określonych warunkach, w obecności chloru miedziowego i chloru amonu kondensuje się na winyloacetylen. Częsteczką winyloacetyleny przyłącza łatwo częsteczkę chlorowodoru, dając chloropren według schematu



Jest to 1,3 butadien (erytren) z jednym wodorem zastąpionym przez chlor.

W odróżnieniu od naturalnego kauczuku oraz wszystkich dotychczasowych jego namiastek, chloropren nabiera własności wulkanizatu bez dodawania siarki, drogą dalszej polimeryzacji i przemiany jednej formy polimeryzacyjnej (α — polimeru) w drugą (μ — polimer).

Po wstępnych próbach z otrzymanym produktem została w kwietniu 1933 r. uruchomiona próbna fabryka z produkcją miesięczną do 10 000 kg chloroprenu, wypuszczanego na rynek pod handlową nazwą „DuPrenu” (cena obecna = § 2.00 za 1 kg). Zalety DuPrenu są duże. Do nich należą: mniejsza w porównaniu do naturalnego kauczuku rozpuszczalność w cieczach organicznych, mniejsze pęcznienie pod wpływem większości olejów i smarów, brak skłonności do t. zw. starzenia gumy z powodu jej utleniania, mniejsza przepuszczalność dla gazów¹⁾ większa odporność na różne chemikalia i kwasy²⁾. Wymienione własności chloroprenu ilustrują poniżej podane tablice.

1) Przepuszczalność chloroprenu dla wodoru i helu wynosi 40% przepuszczalności kauczuku naturalnego dla tych gazów.

2) W przeciwieństwie do naturalnego kauczuku kauczuk chloroprenowy nie jest atakowany przez chlorowódor, fluorowódor, ozon.

Mieszanki A i B w tablicy I posiadały następujący skład wagowy:

	A	B
chloropren	100	—
smoked sheet (kauczuk naturalny)	—	100
tlenek cynku	10	10
siarka	—	3
kwasy stearynowy	2	2
przyspieszacze: { dwufenyloguanidyna	—	1
benzydyna	0,5	—
fenyl — x — naftylaminy (antiutleniacz)	1	1

TABLICA I.

Porównawcze liczby wytrzymałości na rozerwanie i wydłużenie mieszanek A z chloroprenu i B z kauczuku naturalnego:

Temperatura	Czas wulkanizacji w minutach	Ciężar rozciągający próbkę na 500% w kg/cm ²		Wytrzymałość na rozerwanie w kg/cm ²		Maksimum rozciągliwości w %	
		A	B	A	B	A	B
		140°	15'	38,6	12,2	172,2	12,6
140°	15'	42,2	35,1	167,0	210,0	750	760
140°	120'	45,7	42,0	181,0	205,0	740	720
140°	480'	54,4	14,0	165,2	87,0	700	800

Liczby powyższe wskazują między innymi na niemożność przewulkanizowania chloroprenu, która to dodatnia własność wpływa z osiągnięcia przez chloropren kresu polimeryzacji (μ — polimeru).

Dla porównania t. zw. starzenia się kauczuku chloroprenowego oraz kauczuku naturalnego pod wpływem utleniania, przeprowadzono szereg badań w t. zw. bombie tlenowej, gdzie na odpowiednie próbki działa tlen pod ciśnieniem 20 atm przy 70°. W badaniach gumy przyjmuje się, że 24-godzinne działanie tlenu w tych warunkach odpowiada rocznemu działaniu tlenu atmosferycznego.

Liczby z powyższego doświadczenia zebrano w tablicy II.

TABLICA II.

Dni	Czas przebywania próbek w bombie z tlenem przy 70° i 20 atm	Wytrzymałość na rozerw. w kg/cm ²		% maks. wydłużenia	
		chloropr. kaucz. nat.	chloropr. kaucz. nat.	chloropr. kaucz. nat.	chloropr. kaucz. nat.
0		172,2	232,0	890	720
1		212,6	195,0	845	660
2		181,0	163,1	820	660
3		193,3	159,9	805	670
8		209,1	116,1	720	795
14		165,2	54,5	690	510

TABLICA III.

Wpływ różnych czynników na pęcznienie zwulkanizowanych mieszanek z DuPrenu (D) oraz z kauczuku naturalnego (K).

Zwiększenie objętości próbki w %

Próbka była pogrąż. przy 28°:		p o g o d z i n a c h		
w :		24 h	72 h	168 h
oleju surowym	D	2,2	7,0	9,6
	K	46,5	55,0	58,7
oleju motorowym	D	1,0	1,4	1,4
	K	4,5	6,9	11,0
gazolinie	D	29,2	29,2	33,0
	K	84,0	84,0	88,5
oliwie	D	0	0	0
	K	5,0	7,3	13,2
nafcie	D	15,2	22,9	22,0
	K	89,8	83,6	83,6

Z liczb tablicy III widać, że po 72 godz guma chloroprenowa pogrążona w oleju zwiększyła swoją objętość o 7%, przy pogrążeniu w nafcie — o 23%. Wytrzymałość gumy chloroprenowej pozostaje w tych warunkach jeszcze znaczna (powyżej 50%), gdy guma z kauczuku naturalnego traci ją prawie zupełnie.

Duże widoki otwierają się dla zastosowań spolimeryzowanych emulsyj chloroprenowych, odpowiadających lateksom kauczuku naturalnego. Ze względu prawdopodobnie na mniejszy wymiar cząsteczek chloroprenu (\bar{M} 0,126 μ) w porównaniu z cząsteczkami lateksu (0,5 — 0,3 μ) jego wsiąklność jest większa, co dla pewnych celów stanowi ważną cechę dodatnią.

Do większych wad DuPrenu należy wpływ wzrostu temperatury na spadek jego wytrzymałości na rozerwanie.

Próbki spolimeryzowanej emulsji chloroprenu (A) i kauczuku naturalnego (lateksu — B) wykazały następujące liczby wytrzymałości na rozerwanie i rozciągliwość.

P r ó b k i.

Temp. w o°	Wytrzymał. na roz. w kg/cm ²	Rozciągliwość	Wytrzymałość na rozerwanie w kg/cm ²	Rozciągliwość w %
20	209,9	756	285	694
37	92,5	806	219	712
70	9,8	203	106	680

Inne wady kauczuku chloroprenowego, jak skłonność do twardnienia po dłuższym leżeniu, zapach, brak możliwości regeneracji zostały, częściowo usunięte.

Podane wady i zalety DuPrenu wskazują zakres jego zastosowań. Już obecnie, pomimo wysokiej ceny, znajduje on popyt przede wszystkim tam, gdzie się wymaga odporności na działanie olejów i smarów, jak np.: przy wyrobie klap do pomp olejowych, węzów do olejów, gąbek odpornych na smary etc.

Najbliższe lata powinny zwiększyć obszar zastosowań Duprenu i wskazać wyraźniej na jego przemysłowe możliwości rozwojowe.

W Rosji praca nad syntetycznym kauczukiem prowadzona z szerokim rozmachem i z olbrzymim nakładem kosztów rozwija się w dwóch kierunkach: poszukiwania roślin kauczukowych możliwych do hodowania na obszarach Związku Sowieckiego oraz w kierunku syntezy chemicznej. Pierwsza droga wskazana i rozpoczęta przez Edisona w St. Zjednoczonych doprowadziła w Rosji do odkrycia rośliny „chondrilli” i t. zw. watoznika (*asclepias corunti*) oraz dużo obiecującej rośliny tau sagyz (rodzaju *corconera*), jako źródeł substancji kauczukowych. Dalszy rozwój prac w tym kierunku spowodował założenie wielkich plantacji oraz doświadczalnej stacji w Kazakstanie, która w 1930 r. wyprodukowała pierwsze 25 t kauczuku roślinnego. W obecnej chwili, pomimo kontynuowania prac nad kauczukiem roślinnym, oraz prac licznych badaczy nad różnymi syntezami chemicznymi namiastki kauczukowej³⁾, na czoło zainteresowań i przemysłowego rozwoju wysunęła się metoda syntezy 1,3 butadienu opracowana przez akademika Lebediewa.

Metoda powyższa polega na otrzymaniu 1,3 butadienu z alkoholu w obecności specjalnego mieszanego kontaktu działającego odwadniająco i odwodnniająco. Wydajność butadienu przy tym sposobie dochodzi do 30%, licząc na zużyty alkohol. Jako produkty uboczne otrzymuje się w większych ilościach aldehyd octowy, eter. β — butylen. Otrzymany 1,3 butadien polimeryzuje się z pomocą sodu metalicznego i przerabia dalej znanym sposobem.

Kauczuk syntetyczny (synteza namiastki kauczukowej) z 1,3 butadienu ma własności bardzo zbliżone do kauczuku naturalnego. Różni się od niego tem, że wytrzymałość na rozerwanie w próbkach, otrzymanych z wulkanizacji mieszanek kauczuku butadienowego bez sadzy, jest znacznie niższa od analogicznych próbek z kauczukiem naturalnym. Mieszanki z wulkanizowanego kauczuku syntetycznego z dodatkiem sadzy wykazują gwałtowny wzrost wytrzymałości na rozerwanie, dając stosunek liczb wytrzymałości na rozerwanie (w kg/cm²) gumy syntetycznej do gumy naturalnej jak 2 : 3. Specyficzną zaletą gumy z kauczuku butadienowego jest jej mała ścieralność, która według literatury sowieckiej jest dwa razy mniejsza od ścieralności gumy z kauczuku naturalnego. Jedną z cech syntetycznego kauczuku jest brak zdolności uplastyczniania się na walcach, tak charakterystycznej dla kauczuku naturalnego. Powoduje to pewną trudność przerobu, wynagradzając tę wadę zmniejszeniem zużycia energii mechanicznej przy obróbce dochodzącem do 28% (według danych sowieckich).

Sposób Lebediewa został na konkursie w 1929 r. ogłoszonym przez rząd uznany za najlepszy i polecony do dalszego opracowania technicznego. Organizacją i finansowaniem dalszej pracy zajął się „Rezinotrest”. W grudniu 1930 r. uruchomiono doświadczalną fabrykę, a już w połowie 1931 r. na podstawie rezultatów praktycznych, wykazanych przez próbki wyrobów gumowych z syntetycznego kauczuku, rozpoczęto budowę trzech dużych zakładów (w Jarosławiu, Woroneżu i Efremowie koło Moskwy) ze zdolnością produkcyjną do 30 000 t syntetycznego kauczuku rocznie. W 1933 r. ukończono budowę fabryki w Kazaniu.

³⁾ Prof. Byzow pracuje nad syntezą kauczuku z produktów naftowych, akademik Faworski — nad syntezą chloroprenu, prof. Szyłow — nad syntezą 1,3 butadienu z acetyleny przez butylenoglikol.

Takie tempo rozwoju, oparte na specyficznych warunkach, w jakich znajduje się Rosja Sowiecka, kryje w sobie dużo złudzeń i rozczarowań. Wystarczy stwierdzić, że, jak to wynika z literatury sowieckiej, metoda nie przechodziła przez pośrednią półtechniczną skalę opracowania. Razem z budowaniem dużych fabryk gorączkowo opracowywano i opracowuje się dalej podstawowe procesy fabrykacji. Zmienia się i wypróbowuje w pełnym ruchu fabrycznym nowe aparaty i sposoby pracy. Pomimo wybudowania czterech dużych fabryk nie opanowano dotychczas fabrykacji, wykazując straty w otrzymywanym butadienie, dochodzące do 25 — 40%. Koszty związane z podobnym systemem pracy są olbrzymie i nie do pomyślenia w państwach zachodnich. W Z. S. S. R. cel uświęca środki i, omijając dyskusję nad samą zasadą, należy uznać olbrzymią energję, młodzieńczy zapał i wielki rozmach w prowadzeniu całej sprawy.

Obecnie w Rosji tysiące robotników, dziesiątki inżynierów, cztery duże fabryki, około 12 laboratoriów i pracowni naukowych pracują w przyspieszonym tempie nad utrzyma-

niem osiągniętych zdobyczy i dalszym rozszerzaniem możliwości dla swego produktu. Pomijając stronę ekonomiczną tego zagadnienia, która w obecnej chwili nasuwa dużo obaw, należy uznać, że przemysł syntetycznego kauczuku jest przemysłem przyszłości i z tego punktu widzenia jest on oceniany w Rosji należycie. Wspaniały początkowy rozkwit podkreśla jego możliwości do dalszego rozwoju, które będą zależały nie tyle od zdolności kauczuku naturalnego do obrony ekonomicznej, ile od rozwoju zapotrzebowania na gumę. A tu są możliwości nieograniczone.

Literatura.

- 1) Journal of the American Chemical Society **53**, 4203, (1931).
- 2) Ind. and Eng. Chem. **25**, 1932, (1933).
- 3) Sintieticzeskij Kauczuk za rok 1932 i 1933.
- 4) Żurnal Prom. Chimji **6** (1933).
- 5) Żurnal Rezin. Pr. **198**, (1933).

Książki i czasopisma nadesłane do Redakcji

Livres et journaux envoyés à la rédaction

Dr. Inż. Damazy Jerzy Tilgner: „Die Konserven-Industrie in den Vereinigten Staaten von Amerika”. Str. 272 — Brun'wig — 1932, oraz

Dr. Inż. Damazy Jerzy Tilgner: „L'Industrie Moderne de la Conserve”. wyd. 2, str. 321 — Paris — 1933.

Z zdziwieniem a zarazem z rzetelnym zadowoleniem stwierdzamy, że pod powyższymi tytułami mamy przed sobą podręczniki naukowo-techniczne, napisane przez Polaka. Zarówno podręcznik niemiecki, wydany przez znane czasopismo brunświckie „Konserven-Zeitung”, jak i znacznie rozszerzone wydanie drugie francuskie, wydane przez Związek Franc. Hut Stalowych OTUA, posiadają luksusową szatę zewnętrzną. Papier pierwszorzędny, druk czysty, wydanie staranne, nastrojają korzystnie już zewnętrzną formą podręcznika.

Treść podręczników pogłębia jeszcze więcej to korzystne wrażenie. Po krótkim wstępie, przedstawia autor najpierw rozwój przemysłu konserwowego w Ameryce, oraz podstawy i warunki tego rozwoju. Autor wykazuje na czym polega postęp techniczny, oraz w jaki sposób udostępnia się szerokiemu ogółowi najnowsze wiadomości techniczne i wyniki badań naukowych. Do tej akcji są wciągnięte w szerokiej mierze szkoły akademickie. Następnie podaje p. Tilgner zasady i ogólne wiadomości dotyczące się przyrządzania konserw, poczem przechodzi kolejno: własności i zbiór surowca, jego sortowanie, czyszczenie i przygotowanie do konserwowania, układanie surowca do puszek, zamykanie ich, wyjaławianie i schładzanie, oraz przechowywanie. Dalej opisuje normalizację, jednolitość produktu, oraz urządzenie fabryk. Roz-

działy o sprzedaży zawierają ceną charakterystykę rynku amerykańskiego, oraz wytyczne, które kierują się wytwórcy amerykańscy przy prowadzeniu akcji reklamowej zwłaszcza na polu przemysłu spożywczego. Sprawa nadzoru fabrykacji ze strony czynników rządowych, oraz kwestja przestrzegania wysokiej jakości towaru, znajdują należyte omówienie.

W części drugiej są rozważane szczegółowe roboty przy sporządzaniu konserw warzywnych i owocowych, konfitur, jamów i galaret, dalej: konserw: mięsnych, rybnych i mlecznych; na końcu podano spis literatury. Należy zaznaczyć, że niejedne metody fabrykacji, szczegółowo omówione, są europejskim fachowcom często zupełnie nieznanne. Przez podanie uzasadnień naukowo-technicznych wyjaśnia autor szereg zagadnień, dotąd uważanych za sekrety fabrykacji.

Całość bogato ilustrowana przesłicznymi rycinami.

Książki p. Tilgnera, który pracował jako robotnik i pomocnik majstra fabrycznego w szeregu czołowych fabryk w Ameryce, a następnie jako kierownik techniczny jednej z największych fabryk konserw w Berlinie, są napisane jasno, zwięźle i ładnym językiem. Są one bogate treścią i wykazują duże osobiste doświadczenie autora, tł maczą też jasno różne procesy, a przedewszystkiem liczą i kalkulują. Książki p. Tilgnera są najlepsze, jakie ukazały się w zakresie konserw. Podręcznik francuski jest tem lepszy, że uwzględnia także warunki pracy w Europie, częstokroć w formie porównawczej z wynikami polskimi i niemieckimi.

Powyższe podręczniki można przeto polecić każdemu, kogo interesuje zagadnienia przemysłu spożywczego.

T. Chrzyszcz.