

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROCZNIK XIX

MAJ 1935

5

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Próba teoretycznego oświetlenia syntezy amonjaku metodą Fausera

Essais de calcul d'un appareil pour synthèse de l'ammoniac par la méthode Fauser

Inż. L. KOWALCZYK

Zakład Maszynoznawstwa Ogólnego i Chemicznego Politechniki Warszawskiej

Nadeszło 27 marca 1935.



Zestawienie używanych oznaczeń.

- a — pojemność cieplna gazu ogrzewanego,
- A — pojemność cieplna gazu grzejącego,
- D, d — średnica,
- F — powierzchnia ogrzewalna aparatu,
- h — godzina,
- I_{abs} — entalpia absolutna,
- I_{sub} — entalpia całej ilości substratów (z nadmiarem, który nie wejdzie w reakcję),
- $n \sum_{prod} I = \sum_{prod} I + M$ — entalpia produktów wraz z nadmiarem substratów, który nie wszedł w reakcję,
- M_0, M_k, M_1 — suma entalpii nadmiaru substratów dla temperatur t_0, T_k i T_1 ,
- Q_0, Q_k, Q_1 — zawartości ciepła względne dla odpowiednich temperatur t_0, T_k i T_1 ,
- Q_{str} — ciepło stracone przez promieniowanie i przewodnictwo,
- Q_F — ciepło przeniesione przez ścianki do gazu ogrzewanego,
- t — temperatura gazu ogrzewanego,
- t_0 — temperatura gazu wchodzącego z wymiennika dolnego do wymiennika w aparacie kontaktowym,
- t_2 — temperatura gazu świeżego ($N_2 + 3H_2$), wchodzącego z przewodów do wymiennika dolnego,
- T — temperatura gazu grzejącego,
- T_1 — temperatura gazu uchodzącego z komory kontaktowej do wymiennika dolnego,
- T_3 — temperatura gazu, opuszczającego aparat kontaktowy po reakcji,
- $T_k (= t_k)$ — temperatura gazu w głowicy aparatu kontaktowego,
- U_P — ciepło reakcji „dla zbiorników“ modelu van't Hoffa,
- U_p — ciepło reakcji „dla naczynia reakcyjnego“ modelu van't Hoffa,
- U_{rz} — ciepło reakcji dla aparatu technicznego doskonałego,
- U'_{rz} — ciepło reakcji dla aparatu technicznego, w którym nie została osiągnięta równowaga,
- w — szybkość linjowa gazów w aparacie,
- α_1 — współczynnik oddawania ciepła przez gazy,
- α_2 — współczynnik pobierania ciepła przez gazy,
- $\beta = \lambda : \delta$ — współczynnik przenoszenia ciepła przez ściankę,

- δ — grubość ścianki,
- γ — ciężar właściwy gazu,
- η — współczynnik lepkości,
- λ — przewodnictwo właściwe,
- $\rho = \gamma : g$ — masa właściwa,
- τ — czas.

Pozostałe oznaczenia te same, co w *Przemysle Chemicznym*, **17**, 199 (1933) i **18**, 69 (1934). Znak I za numerem wzoru, rozdziału lub ryciny oznacza, że wzór, rozdział lub rycina znajdują się w pierwszej z wyżej cytowanych prac, zaś znak II, że w drugiej.

1. Metoda badania reakcji gazowych.

Z poprzednich¹⁾ prac nad teorią syntezy amonjaku wynika, że każdą odwracalną reakcję chemiczną, zachodzącą w fazie gazowej możemy zbadać teoretycznie t. j. że metodami czysto termodynamicznymi możemy określić wydajność x tej reakcji zależnie od ciśnienia i temperatury, jeżeli znane nam są własności fizyczne reagentów. W ten sposób otrzymałem wartości x , które zależnie od tego, z jaką dokładnością przeprowadziłem obliczenia²⁾, okazały się albo zbliżone do liczb, otrzymanych przez badaczy naukowych drogą eksperymentalną (według tablicy 13, II)³⁾, albo nawet z temi danymi zupełnie zgodne (tablica 14, II).

Posługiwałem się przytem następującą metodą:

a) Przedewszystkiem określiłem ciepło reakcji w zależności od ciśnienia i temperatury na podstawie najogólniejszej formy równania Kirchhoffa⁴⁾:

¹⁾ *Przemysł Chem.* **17**, 199 (1933) i **18**, 69 (1934).
²⁾ Które wymagają wielokrotnych założeń i obliczeń próbnych według równania (46) II.
³⁾ Jak zobaczymy niżej w rozdziale 4, różnice nie mają znaczenia w obliczeniach technicznych, gdyż w technice nie dochodzimy do stanu równowagi.
⁴⁾ Prof. Cz. Grabowski: *Ciśnienie osmotyczne i efekt cieplny reakcji chemicznych w świetle termodynamiki technicznej.* *Przemysł Chem.* **18**, 393 — 396 (1934).

$$dU = \sum dI \quad (39, I)$$

które dla procesu izobarycznego wyrazi się jako:

$$dU_p = \sum c_p \cdot dT \quad (39a, I)$$

a dla izotermicznego:

$$dU_T = \sum dI_T \quad (39c, I)$$

a więc dla dowolnego procesu, (który według prawa Hessa zawsze możemy rozłożyć na izobaryczny i izotermiczny):

$$U_{p,T} = U_0 + \Delta U_{T_0} \Big|_{p_0} + \Delta U_p \Big|_{T_0} \quad (43, I)$$

W pierwszej mej pracy, nie posiadając jeszcze żadnych danych co do ciśnień cząsteczek, pod którymi obliczać należy entalpie (w równaniu 43, I) reagentów, obliczenia takie przeprowadziłem w ten sposób, jak gdyby wszystkie reagenty znajdowały się pod jednakowym ciśnieniem, równym ciśnieniu w aparacie reakcyjnym. Liczby w ten sposób otrzymane (tablica 16, I i rycina 25, I) wyrażają nam zatem ciepło reakcji dla zbiorników modelu van't Hoffa⁵⁾.

Obliczenia takie wykonałem dla różnych stanów (p, T), opierając się na jednej wartości, ustalonej z danych eksperymentalnych, a mianowicie według Habera (rozdział 5, I) dla 273° K i 1 atm $U_p = 10950 \text{ Kal/mol}$, na ciepłach właściwych i na równaniach termodynamicznych reagentów.

Aby określić zmianę entalpii na izotermie i izobarze, założyłem, że omawiane gazy podlegają równaniu van der Waalsa (21, I). Zakładając, że w równaniu tem współczynniki a, b posiadają wartości stałe, zatrzymałem się na zredukowanej postaci tego równania, przyjmując dla N_2, H_2 i NH_3 temperatury i ciśnienia krytyczne według Pickeringa i Nitschmanna (rozdział 3, I).

Ciepła właściwe tych gazów C_p obliczyłem na zasadzie wzoru (33, I), który wyprowadzony został — popierwsze na zasadzie zredukowanego równania van der Waalsa, pod drugie — na podstawie tezy, którą zaczerpnąłem z *Nauki o ciepłe* prof. Wolfkego⁶⁾, że w miarę spadku ciśnienia i wzrostu objętości (t. j. gdy $p \rightarrow 0, v \rightarrow \infty$) gazy zbliżają się do stanu gazów doskonałych, skąd otrzymujemy C_{p_0} jako wartość graniczną.

Wartości C_{p_0} przyjmowałem dla ciśnienia $p = 1 \text{ atm}$ według oznaczeń różnych autorów, gdyż założyłem, że pod tem ciśnieniem gazy nie odbiegają jeszcze zbyt od praw gazów doskonałych. Praktyczne przeprowadzenie tych obliczeń podałem w rozdziale 3, I.

Zmianę entalpii na izotermie obliczyłem również na podstawie zredukowanego równania van der Waalsa (w rozdziale 5, I).

b) Następnie określiłem stałą równowagi i wydajność reakcji. Aby określić stałą równowagi K_p jako $f(P, T)$ musiałem mieć dane $K_p = f(T)$ dla określonego ciśnienia, np., dla 1 atm, a wtedy już łatwo obliczyć poprawki dla dowolnego ciśnienia P . Określenie $K_p = f(T)$ możemy przeprowadzić w dwójaki sposób: 1) albo na podstawie danych, ustalonych w określonej temperaturze i pod określonym ciśnieniem dla ciepła reakcji i odpowiedniej stałej K_p oraz równania Helmholtza, przyjmując jak zawsze dla 1 atm prawa gazu doskonałego, 2) albo posługując się teoretycznym wzorem Nernsta (22a, II), (wynikającym bezpośrednio z trzeciej zasady termodynamiki) bez danych doświadczalnych na K_p , lecz na podstawie a) ciepła właściwego reagentów w fazie gazowej w pobliżu 0° K, b) t. zw. „stałych konwencjonalnych” i Nernsta. W rozdziale 2, II wyjaśniłem, że wzór Nernsta (22a, II) posiada ograniczony obszar stosowności (rycina 10, II), dlatego też zatrzymałem się na metodzie pierwszej, t. j. zastosowałem bezpośrednio wzór Helmholtza w postaci scałkowanej (6a, II) i w celu określenia stałej całkowania przyjąłem wartości ciepła reakcji i pracy maksymalnej ustalone dla 800° K i pod ciśnieniem 1 atm. Z danych tych pierwsza zaczerpnięta została z tablicy 16, rozdział 5, I (a więc oparta jest na pomiarach Habera, na wyżej podanej teorii ciepła właściwego gazów i na równaniu Kirchhoffa w ujęciu, podanem w rozdziale 4, I), druga zaś wynika bezpośrednio z pomiarów Habera (rycina 1, rozdział 2, II).

Poważne trudności matematyczne napotkałem, przechodząc od wartości K_p dla wyższych ciśnień, obliczonej według praw gazu doskonałego, do odpowiedniej wartości dla gazów rzeczywistych, co (na podstawie zasad, wyłożonych w termodynamice Lewisa) doprowadziło mnie do równania (46a, II), które daje nam różnicę pomiędzy temi wartościami. Zastosowanie praktyczne tego równania wymaga wielokrotnych obliczeń próbnych, dlatego też w tablicy 12, II, podałem jedynie liczby, otrzymane w pierwszym przybliżeniu i odpowiednie wartości x w tablicy 13, II, a jedynie trzy liczby w tablicy 14, II otrzymane zostały metodą obliczeń wielokrotnych.

Jeżeli znamy stałą równowagi, to wydajność techniczną reakcji, pod którą rozumiem stosunek $x = p_{NH_3}/P$, obliczamy z pomocą wzoru:

$$x = 1 + \frac{1}{2k \cdot P} - \frac{1}{2k \cdot P \cdot \sqrt{4k \cdot P + 1}} \quad (28a, II)$$

gdzie dla reakcji syntezy amonjaku

⁵⁾ Prof. Cz. Grabowski — jak wyżej w odnośniku 4, str. 390. Do sprawy tej powróć jeszcze niżej w rozdz. 2.

⁶⁾ Str. 68.

$$k = \sqrt{\frac{K_p}{9,48}}$$

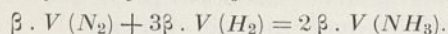
Jeśli chodzi o wydajność reakcji, to fizykochemicy nie precyzują dostatecznie jasno jej definicji; w każdym razie uważają, że jest ona funkcją stałej równowagi K_p . Dopiero w najnowszych pracach⁷⁾ znajdujemy na stosunek $x = p_{NH_3}/P$ określenie „stopnia tworzenia” (Bildungsgrad) — analogicznie do „stopnia rozpadu”, znanego terminu fizykochemicznego. Również wydajnością reakcji nazywa się⁸⁾ stosunek objętości mieszaniny $N_2 + 3H_2$ przereagowanej do objętości wprowadzonej do reakcji. Będzie to pojęcie różne od wyżej podanego pojęcia x .

c) Wreszcie wpływ nadmiaru jednego z substratów na wydajność reakcji w warunkach technicznych (t. j. przede wszystkim ze względu na sprawność aparatu) daje się ująć we wzory, łatwe do dyskusji. Okazuje się, że dla syntezy NH_3 najlepsze rezultaty dają stosunki stechiometryczne.

Wpływ nadmiaru jednego z substratów można jeszcze rozumieć w sposób następujący (zasadnicze wzory i sposób prowadzenia dyskusji podałem w pracy poprzedniej, rozdz. 5).

Mianowicie oprócz stechiometrycznej mieszaniny $N_2 + 3H_2$ do naczynia reakcyjnego wprowadzamy jeszcze nadmiar jednego z reagentów, np. $(n - 1)$ moli azotu. Ponieważ stała równowagi K_p w stałych warunkach P, T pozostaje bez zmiany, więc zapomocą wyprowadzonych równań badamy, czy nadmiar jednego z substratów wpływa na $2\beta = \frac{V_{NH_3}}{V}$ t. j. stosunek objętości otrzymanego amonjaku do całkowitej objętości mieszaniny reagującej czyli na wydajność reakcji.

Jeżeli przed reakcją mamy objętość mieszaniny V_1 , to azot zajmuje $\frac{n}{n+3} \cdot V_1$, zaś wodór resztę czyli $\frac{3}{n+3} \cdot V_1$. Po reakcji objętość mieszaniny będzie mniejsza odpowiednio do ilości utworzonego amonjaku, gdyż objętość amonjaku jest dwukrotnie mniejsza od ilości zużytych $N_2 + 3H_2$. W najlepszym (wyobraźalnym) wypadku może wstąpić w reakcję: $\frac{1}{n+3} \cdot V_1$ azotu i $\frac{3}{n+3} \cdot V_1$ wodoru, zatem zostałyby tylko nadmiar azotu $\frac{n-1}{n+3} \cdot V_1$. Ponieważ jednak w rzeczywistości ilość utworzonego amonjaku w określonych warunkach ograniczona jest stałą równowagi, więc reakcja nigdy nie zachodzi w 100%. Jeżeli objętość mieszaniny gazowej po reakcji wynosi V , to objętość utworzonego amonjaku wynosi $2\beta \cdot V$, który został otrzymany w myśl reakcji:



Zostało zatem nieprzereagowanego azotu:

$$\left[\frac{n}{n+3} V_1 - \beta \cdot V \right],$$

zaś wodoru:

$$\left[\frac{3}{n+3} \cdot V_1 - 3\beta \cdot V \right].$$

Jak wynika z równania stechiometrycznego objętość pierwotna mieszaniny azotu z wodorem V_1 po reakcji zmniejszyła się o $2\beta \cdot V$, zatem możemy napisać między objętością gazów przed reakcją i po reakcji następującą zależność:

$$V_1 = V + 2\beta \cdot V.$$

Stąd objętość nieprzereagowanego azotu będzie:

$$\frac{n}{n+3} (V + 2\beta \cdot V) - \beta \cdot V = \left[\frac{n + 2\beta n - 3\beta}{n+3} \right] \cdot V,$$

a wodoru

$$V_{H_2} = 3 \left(\frac{1 - \beta - \beta n}{n+3} \right) \cdot V.$$

Mając objętości cząstkowe reagentów w mieszaninie możemy znaleźć ich ciśnienia cząstkowe na zasadzie prawa Daltona.

$$p_{cz} \cdot V = V_{cz} \cdot P$$

$$p_{cz} = \frac{V_{cz} \cdot P}{V}.$$

zatem:

$$p_{NH_3} = 2\beta \cdot P,$$

$$p_{N_2} = \frac{n + \beta n - 3\beta}{n+3} \cdot P,$$

$$p_{H_2} = 3 \left(\frac{1 - \beta - \beta n}{n+3} \right) \cdot P.$$

Możemy teraz napisać stałą równowagi:

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3} = \frac{4\beta^2 \cdot P^2}{\frac{n + \beta n - 3\beta}{n+3} \cdot 3^3 \cdot \left(\frac{1 - \beta - \beta n}{n+3} \right)^3 \cdot P^4} \\ &= \frac{4\beta^2 \cdot (n+3)^4}{27 P^2 \cdot (1 - \beta - \beta n)^3 \cdot (n + \beta n - 3\beta)} \\ &= \frac{27 \cdot K_p \cdot P^2}{4} = \frac{\beta^2 \cdot (n+3)^4}{(1 - \beta - \beta n)^3 \cdot (n + \beta n - 3\beta)}. \end{aligned}$$

Ponieważ równanie jest zbyt skomplikowane i dyskusji analitycznej nie można przeprowadzić, przeto dyskusję przeprowadziłem graficznie. Mianowicie z tablicy II, II np. dla ciśnienia 100 atm i temperatury 700°K stała równowagi $K_p = 1,2925$, wtedy:

$$\sqrt{\frac{27 K_p \cdot P^2}{4}} = 2,95 = \sim 3$$

Zakładając różne n , obliczono ilość otrzymanego amonjaku (2β) w danych warunkach. Wyniki te są przytoczone w poniższej tabliczce.

| n | $2\beta = x$ |
|---------------|--------------|
| $\frac{1}{4}$ | 0,132 |
| $\frac{1}{2}$ | 0,186 |
| 1 | 0,226 |
| 2 | 0,196 |
| 4 | 0,136 |
| 10 | 0,068 |

⁷⁾ Np. u Euckena *Grundriss d. phys. Chemie*, 1934, str. 185.

⁸⁾ Według skryptów wykładów prof. J. Zawadzkiego technologii ogólnej nieorganicznej (wydanych w r. 1934 przez Koło Chemików S. P. W., str. 268).

Zwracam uwagę czytelników, że $n \geq 1$, zależnie od tego, czy mamy nadmiar azotu, czy wodoru. Zawielej dyskusji wypadków granicznych $n = 0$ lub ∞ nie przeprowadzam, gdyż nie ma ona dla

mego zagadnienia znaczenia praktycznego, aczkolwiek i z przytoczonej tabliczki i z logicznego ujęcia zagadnienia wynika, że w tym wypadku $x = 0$.

Odpowiednią dyskusję graficzną można przeprowadzić dla dowolnego punktu P , T — będzie miała wtedy tylko inną wartość stała równowagi K_p .

Z przytoczonej tabliczki wynika, że techniczna wydajność reakcji (2β) jest największa dla stosunków stechiometrycznych, a nadmiar jednego z substratów wpływa ujemnie na wydajność. Dochodzimy zatem do tego samego wniosku, co w rozdziale 5 drugiej części niniejszej pracy.

Właściwie w analogiczny sposób jak wyżej należało przeprowadzić dyskusję i w rozdziale 5, II. A więc jeśli przed reakcją objętość azotu była $\frac{1}{1+3\alpha} \cdot V_1$, zaś wodoru: $\frac{3\alpha}{1+3\alpha} \cdot V_1$, to z chwili utworzenia się $x \cdot V$ amonjaku, zależność między V_1 i V będzie następująca:

$$V_1 = V + V \cdot x = V(1+x).$$

Zatem objętość cząstkowa azotu po reakcji będzie:

$$V_{N_2} = \frac{1}{1+3\alpha} \cdot V_1 - \frac{x}{2} \cdot V = \frac{2+x-3\alpha x}{2+6\alpha} \cdot V$$

a wodoru:

$$V_{H_2} = \frac{3\alpha}{1+3\alpha} \cdot V_1 - \frac{3}{2} x \cdot V = \frac{3(2\alpha - \alpha x - x)}{2+6\alpha}.$$

Po obliczeniu ciśnień cząstkowych na zasadzie prawa Daltona dochodzimy do następującego wzoru na stałą równowagi:

$$\frac{27 K_p \cdot P^2}{2} = \frac{x^2 \cdot (1+3\alpha)^4}{(2\alpha - \alpha x - x)^3 \cdot (2 - 3\alpha x + x)} \quad (50, II)$$

Taką postać posiadać powinien poprawiony wzór (50, II).

Ponieważ znowu równanie to jest bardzo skomplikowane, dyskusję można przeprowadzić tylko drogą obliczeń i wykresów. Analiza ta wskazuje, że x jest największe, gdy $\alpha = 1$ t. zn. dla stosunków stechiometrycznych.

Z tego krótkiego streszczenia prac poprzednich widzimy, że dążąc do określenia ciepła U i wydajności reakcji x dla reagentów syntezy amonjaku jako gazów rzeczywistych — uchylających się od równania Clapeyrona — nie mogłem poprzestać na wiadomościach, jakie daje termodynamika teoretyczna reakcyj chemicznych, oparta na tem równaniu. Musiałem więc zwrócić się do termodynamiki technicznej, a więc do II tomu podręcznika Schülego, do podręcznika prof. B. Stefanowskiego, a następnie oparłem się na tem oświetleniu termodynamiki reakcyj chemicznych (głównie równań Kirchhoffa i Helmholtza) jakie podał prof. Cz. Grabowski, który opiera się ściśle na zasadach nowoczesnej termodynamiki technicznej⁹⁾. Rozumie się, że równocześnie korzystać musiałem i ze źródeł czysto teoretycznych, a więc z podręczników prof. W. Świętosławskiego, prof. M. Wolfkego, Lewisa i Randalla, Schottky'ego i in.

⁹⁾ Treść szeregu odczytów prof. Cz. Grabowskiego w tej sprawie ogłoszona została drukiem (Przemysł Chem. 18, 385 (1834) i Roczniki Chem. 14, 806 (1934), dopiero znacznie później niż moje prace, które opierają się na pracach prof. Grabowskiego.

Na podstawie wiadomości, zaczerpniętych z tych źródeł, zastosowałem w sposób wyżej opisany równania van der Waalsa, model van't Hoffa, równania Kirchhoffa i Helmholtza oraz opierając się na stosunkowo niewielkiej liczbie danych eksperymentalnych, zebranych z różnorodnej literatury, którą częściowo wyżej wymienilem, otrzymałem cały szereg wartości na ciepło reakcji U (tablica 16, I i rycina 25, I) oraz wydajność reakcji x (tablica 11, II i ryciny 11 i 12, II).

O wiarygodności tych liczb do pewnego stopnia świadczyć może tablica 14, II, w której liczby moje porównałem z danymi doświadczałnemi Larsona; do tegoż celu służyć może również porównanie tablicy 13 i 16, I dla 600° K.

Przypuszczam, że metoda teoretycznego badania odwracalnych reakcyj chemicznych w fazie gazowej, którą w wyżej opisany sposób opracowałem, mogłaby znaleźć zastosowanie i do innych reakcyj.

2. Ciepło reakcji dla naczynia reakcyjnego modelu van't Hoffa.

W pierwszej z wyżej cytowanych prac obliczyłem ciepło reakcji pod ciśnieniem P , przyjmując, że pod tem ciśnieniem znajdują się zarówno substraty jak i produkty reakcji. Stosując obliczenia te do modelu van't Hoffa dochodzimy do wniosku, że takie ciepło odpowiada efektowi cieplnemu reakcji dla zbiorników — niezależnemu od ciśnienia w naczyniu reakcyjnym (według równania Kirchhoffa), a zatem i wtedy, gdy ciśnienie w naczyniu reakcyjnym również = P . Powstaje jednakowoż dalsze pytanie, w jaki sposób przejść teraz do obliczania ciepła reakcji U w samem naczyniu reakcyjnym czyli w t. zw. *puddle*. Ponieważ z drugiej części pracy (rozdział 3) wynika, że ze stałej równowagi można w danych warunkach ciśnienia i temperatury obliczyć ciśnienia cząstkowe reagentów w chwili równowagi, zatem obliczanie ciepła reakcji dla *puddla* nie nastęrcza żadnych trudności zapomocą sposobu, podanego w pierwszej części niniejszej pracy. Posługujemy się i w tym wypadku ogólnym wzorem (43a, I), wyprowadzonym z ogólnej postaci prawa Kirchhoffa. Jednakże kalkulujemy w tym wypadku w granicach od p_0 (ciśnienia początkowego, dla którego przyjmujemy jeszcze słuszność praw gazu doskonałego), — lecz nie do ciśnienia P , panującego w naczyniu reakcyjnym, a do p_{cz} — ciśnień cząstkowych, pod któremi reagenty znajdują się w tem naczyniu w temperaturze doświadczenia T i pod ciśnieniem sumarycznym P .

Jeśli zatem dla *zbiorników* modelu van't Hoffa bilans energetyczny syntezy amonjaku wyraża się równaniem:

$$I_{[N_2]P} + 3I_{[H_2]P} + U_0 = 2I_{[NH_3]P} + U_P \quad (1)$$

gdzie U_0 przedstawia ciepło reakcji w warunkach zera względnego (t. j. tej temperatury i tego ciśnienia, od których zaczynamy liczyć entalpię), to dla naczynia reakcyjnego napiszemy:

$$I_{(N_2)p_{cz}} + 3I_{(H_2)p_{cz}} + U_0 = 2I_{(NH_3)p_{cz}} + U_P \quad (2)$$

gdzie I — oznacza względną zawartość ciepłą (entalpię), a p — ciśnienie w naczyniu reakcyjnym.

Przystępując do obliczania ciepła reakcji dla naczynia reakcyjnego modelu van't Hoffa za U_0 przyjąłem, podobnie, jak podczas obliczania ciepła reakcji dla zbiorników — ciepło reakcji pod ciśnieniem $p_0 \rightarrow 0$ (ponieważ jednak odchylenia pomiędzy U_{0atm} i U_{1atm} wskutek nieznacznych różnic między C_{p0} i C_{p1} — w mierze kalorycznej, są bardzo małe, przeto za U_0 w obliczeniach przyjąłem U_{1atm} według tablicy 12, I). Najwłaściwiej byłoby w tym wypadku za U_0 przyjąć takie ciepło reakcji, które odpowiadałoby ciepłu reakcji w naczyniu reakcyjnym pod ciśnieniem 1 atm, a zatem dla reagentów, znajdujących się pod ciśnieniami cząstkowymi p_{cz} w granicach: $1 < p_{cz} < 0$. Lecz — jak wynika z przytoczonych w pierwszej części pracy tablic ciepła właściwego ($1 \div 9$) i odpowiednich wykresów (ryciny 1 + 16, 19 i 20) — różnice między C_{p1atm} i C_{p0} są minimalne (szczególnie w wyższych temperaturach), więc stosowanie U_0 , obliczonego dla zbiorników t. j. w założeniu, że wszystkie reagenty znajdują się pod jednakowym ciśnieniem ($= 1 atm$) zamiast U_0 dla naczynia reakcyjnego (a więc dla ciśnień cząstkowych $> 1 atm$) w mierze kalorycznej nie powoduje prawie żadnego błędu.

Ciśnienia cząstkowe reagentów w chwili równowagi obliczyłem na podstawie równań II, 23 + 25 i tablicy 11, II, która ułożona została na podstawie współczynników Kp i równań (27, 28) II. W rozdziale 2, II obliczyłem współczynniki Kp , a następnie wydajność x , zakładając, że praca maksymalna syntezy wykonana została według praw gazów doskonałych, a dopiero następnie w rozdziale 4, II, wykazałem w jaki sposób możemy obliczyć Kp dla gazów, które podlegają równaniu van der Waalsa. W pracy niniejszej należałoby konsekwentnie obliczyć szczegółowo Kp , przedstawiając kolejno ciśnienia cząstkowe najprzód gazów doskonałych, dających tę samą pracę maksymalną, a dopiero potem wartość p_{cz} z liczb na Kp , otrzymanych metodą w rozdziale 4, II. Obliczenia takie należałoby przeprowadzić (stosując wyżej wyjaśnioną metodę obliczeń próbnych) kilkakrotnie, dopóki wartości p_{cz} określone w ten sposób w dwóch kolejnych obliczeniach różniłyby się

od siebie bardzo nieznacznie. Wtedy dopiero otrzymalibyśmy dokładne p_{cz} dla naczynia reakcyjnego (dla stosunków stechiometrycznych). Tej żmudnej metody obliczeń w pracy niniejszej nie zastosowałem, gdyż jak zobaczymy niżej w rozdziale 5, wartość U_P dla naczynia reakcyjnego posiada jedynie pewne orientacyjne znaczenie i do celów technologicznych stosowana nie będzie. W tablicy 11, II podane są wydajności amonjaku $x = f(P, T)$, traktowane jako stosunek cząstkowego ciśnienia amonjaku w produktach do ciśnienia sumarycznego, $x = p_{NH_3}/P = v_{NH_3}/V$. Tablica ta wyprowadzona została w założeniu, że do naczynia reakcyjnego mieszanekę wprowadzono w stosunku stechiometrycznym, $N_2 + 3H_2$. Jeżeli, np., pod ciśnieniem 100 atm i w temperaturze 600° K wydajność amonjaku wynosi 43,8% obj., to przyjmowałem, że ciśnienie cząstkowe amonjaku po ukończeniu reakcji wynosi 43,8 atm, azotu: $\frac{100 - 43,8}{4}$ atm i wodoru — reszta. Ciśnienia cząstkowe reagentów dla temperatur i ciśnień, dla których obliczono U_P , podaje tablica 1.

TABLICA 1.

Ciśnienia cząstkowe reagentów w chwili równowagi.

| P_{atm} | 600° K = 327 °C | | | |
|-----------------|-----------------|-----------|-----------|------------|
| | $x\%$ obj. | p_{N_2} | p_{H_2} | p_{NH_3} |
| 10 | 16,1 | 2,1 | 6,3 | 1,6 |
| 100 | 43,8 | 14,05 | 42,15 | 43,8 |
| 200 | 55,3 | 22,35 | 67,05 | 110,6 |
| 250 | 58,4 | 26,6 | 83,9 | 143,5 |
| 900° K = 627° C | | | | |
| 10 | 0,4 | 2,5 | 7,46 | 0,04 |
| 100 | 3,7 | 24,1 | 72,3 | 3,7 |
| 200 | 6,8 | 46,6 | 139,8 | 13,6 |
| 250 | 8,1 | 57,4 | 172,3 | 20,3 |

Zawartości ciepła względne I na izotermach 600° i 900° K dla podanych w tablicy 1 ciśnień obliczono podobnie jak w części pierwszej niniejszej pracy na podstawie wykresu dla $\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T$ (rycina 22, I — w dużej skali), planimetrując pole pod krzywymi od p_0 do p_{cz} . Wyniki w ten sposób uzyskane w Kal/mol zawarte są w tablicy 2 (dla odpowiednich ciśnień z tablicy 1).

$$\Sigma \Delta I_T = \frac{\Delta I_{N_2} + 3 \Delta I_{H_2} - 2 \Delta I_{NH_3}}{2} \text{ — przed-}$$

stawia różnicę pomiędzy ciepłem reakcji pod pewnym ciśnieniem w naczyniu reakcyjnym P a U_0 (którego znaczenie zostało omówione wyżej) w stałej temperaturze T na 1 mol NH_3 . Tablica 3 zawiera ciepło reakcji

U_p , odpowiadające ciepłu reakcji w naczyniu reakcyjnym, obliczone w Kal/mol utworzonego NH_3 .

TABLIŁICA 2.

Zawartości ciepła względne gazów pod ciśnieniami cząstkowymi z tablicy 1 (przyjmując za stan początkowy $p_0 = 0 \text{ atm.}$ i temperaturę T), ΔIT .

| P atm. | 600° K. | | | 900° K. | | |
|--------|---------|-------|--------|---------|-------|--------|
| | N_2 | H_2 | NH_3 | N_2 | H_2 | NH_3 |
| 100 | -0,5 | 2 | -3,5 | 0 | 2,5 | 0 |
| 100 | -6 | 13 | -90 | -2 | 26 | -4 |
| 200 | -11 | 20 | -230 | -17 | 50 | -14 |
| 250 | -14 | 28 | -340 | -20 | 64 | -21 |

TABLIŁICA 3.

Ciepło reakcji dla naczynia reakcyjnego, U_p .

| P atm. | 600° K. = 327° C. | | 900° K. = 627° C. | |
|--------|--------------------|-------|--------------------|-------|
| | $\Sigma \Delta IT$ | U_p | $\Sigma \Delta IT$ | U_p |
| 1 | 0 | 12422 | 0 | 13313 |
| 10 | 6 | 12428 | 4 | 13317 |
| 100 | 107 | 12529 | 41 | 13354 |
| 200 | 255 | 12677 | 80 | 13393 |
| 250 | 385 | 12797 | 107 | 13420 |

Obliczanie zatem ciepła reakcji dla naczynia reakcyjnego modelu van't Hoffa stanowi szczególny wypadek obliczania ciepła reakcji dla zbiorników, w których reagenty znajdują się pod ciśnieniami cząstkowymi.

3. Porównanie działania technicznego aparatu Fausera z działaniem modelu van't Hoffa.

Jak widzimy ze streszczenia dwu prac poprzednich, podanego w rozdziale I, prace te dają nam materiał (aczkolwiek jeszcze nie kompletny) do dyskusji, w jakich warunkach byłoby najdogodniej przeprowadzić techniczną syntezę amonjaku.

Widzimy zatem, że ze względu na wydajność amonjaku (tablica II, II) synteza ta prowadzona być powinna pod wysokimi ciśnieniami. Ciśnienie podnosi prawdopodobnie również szybkość reakcji, a więc wskutek tego podnosi i techniczną sprawność aparatu, lecz powoduje również trudności konstrukcyjne i podnosi znacznie koszt budowy aparatu.

Niestety sprawa szybkości tej reakcji nie została dotychczas wyjaśniona ani doświadczalnie, ani teoretycznie (przynajmniej w formie dostępnej do zastosowań technicznych). Możemy jedynie powiedzieć, że szybkość reakcji wzrasta wraz z temperaturą. Natomiast co do zależności szybkości reakcji chemicznej od temperatury, to odpowiednie doświadcze-

nia nie są mi znane. Coprawda znany jest „pogląd, że wzrost temperatury o 10° podwaja szybkość, z jaką przebiegają reakcje chemiczne. Znane są wszakże liczne wyjątki od tej reguły, dlatego też należy ją uważać raczej za wskazówkę orientacyjną”¹⁰⁾. Na wzrost szybkości reakcji wraz z temperaturą wskazuje również stary wzór Arrheniusa i van't Hoffa¹¹⁾, aczkolwiek nie został on potwierdzony eksperymentalnie.

Przyjmujemy więc, że szybkość syntezy wzrasta wraz z temperaturą t. j. wtedy gdy współczynnik K_p i wydajność x maleją. Wybór najracjonalniejszych warunków syntezy, to zadanie przyszłości, kiedy będzie znana zależność szybkości reakcji od ciśnienia i temperatury w tym stopniu, w jakim jest znana ta zależność dla stałej równowagi K_p .

Narazie zatrzymam się na syntezie metodą Fausera¹²⁾, podając zasady działania aparatu kontaktowego, przedstawionego na rycinie I¹³⁾. Gazy zimne ($N_2 + 3H_2$) wchodzi u dołu aparatu do wymiennika ciepła typu rurkowego i płynąc rurkami ku górze, nagrzewają się częściowo w dolnym wymienniku ciepła a do reszty w rurkach, przechodzących przez komorę kontaktową. U góry aparatu, w głowicy następuje zmiana kierunku przepływu gazów, które podgrzane już do odpowiedniej temperatury wchodzi do komory kontaktowej, gdzie zachodzi reakcja. Gazy poreacyjne, chłodząc się, przepływają ku dołowi aparatu i podgrzewają po drodze świeżą mieszanek w wymienniku dolnym, przyczem w celu lepszej wymiany ciepła ustawione są tam przegrody (prądy skrzyżowane). Gazy poreacyjne z pewną zawartością NH_3 (8 — 10%) przechodzą do systemu chłodziarek, gdzie amonjak ulega wykropleniu, natomiast nieprzereagowane gazy i resztki nieskroplonego amonjaku wracają spowrotem do syntezy.

¹⁰⁾ W. Świętosławski, Chemja fizyczna II, str. 176

¹¹⁾ Akad. N. N. Siemionow. Ciepnyje reakcji, str. 16 pisze: „Ustalona z ogólnych praw termodynamiki przez van't Hoffa zależność stałych szybkości reakcji od temperatury:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

pozwoliła Arrheniuszowi w r. 1889 (Z. physik. Chem. 4. wykazać, że do reakcji wchodzi nie każda cząsteczka, lecz tylko aktywna t. j. obdarzona pewnym nadmiarem energii E. Według prawa Maxwell-Boltzmana na ilość cząsteczek aktywnych, obdarzonych większą energią E od pozostałych, wynosić ma $e^{-\frac{E}{RT}}$ ogólnej ilości cząsteczek.

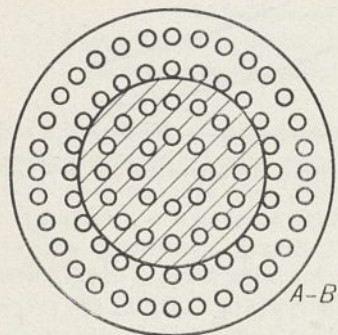
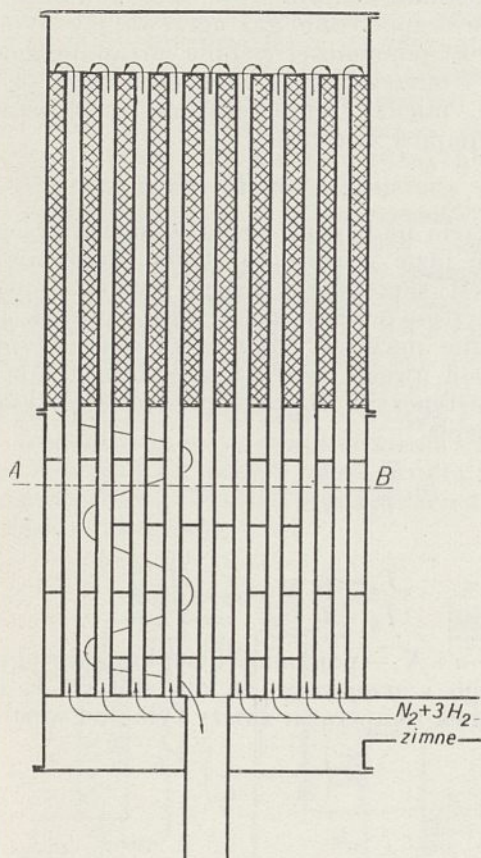
Stąd wynika, że szybkość reakcji winna rosnąć wraz z temperaturą:

$$w = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

¹²⁾ Metodę Fausera opisałem szczegółowo w Przeglądzie Technicznym z dn. 13 czerwca 1934 r. str. 411.

¹³⁾ Rysunek taki podaje np., Dr.-Ing. B. Waeser, Die Luftstickstoffindustrie, (1932), str. 282.

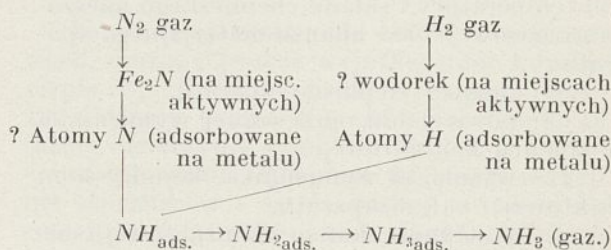
Jeśli chodzi o samo zjawisko syntezy amonjaku z azotu i wodoru na powierzchni katalizatora, to jest ono bardzo skomplikowane¹⁴). Prace wielu uczonych, mające na



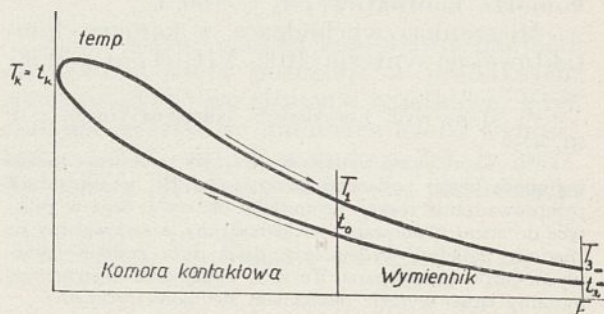
Rycina 1. Schemat aparatu kontaktowego Fausera (według B. Waesera).

celu wyjaśnienie powyższego zjawiska, doprowadziły do następujących wniosków. Sam obraz syntezy i rzeczywista szybkość reakcji jest zupełnie zasłonięta przez zjawiska czysto fizyczne jak szybkość adsorpcji i desorpcji, dyfuzji i t. p. Dla przeprowadzenia reakcji syntezy cząsteczki obu reagentów muszą być rozluźnione, przyczem aktywacja ta nastę-

puje w sferze adsorpcji na powierzchni katalizatora. Szczególnie dla aktywacji N_2 muszą być wytworzone na powierzchni katalizatora pewne miejsca aktywne, których liczba i stopień użyteczności zależy od sposobu wyrobu katalizatora i dodatków do niego (t. zw. aktywatory). Aktywacja tylko jednego reagentu jest niewystarczająca dla przeprowadzenia reakcji syntezy. Aktywacja H_2 polega na rozpadzie na atomy, zaś N_2 — na tworzeniu prawdopodobnie z katalizatorem bardzo nietrwałych połączeń (azotków) na miejscach aktywnych katalizatora; połączenia te łatwo wchodzi już w reakcję z atomami wodoru. Dla wykonania reakcji przez zaadsorbowane reagenty możliwa jest ich dwuwymiarowa ruchliwość. Sama reakcja w sferze adsorpcji zachodzi prawdopodobnie według następującego schematu:



Wracając do technicznego aparatu kontaktowego, muszę dla ułatwienia dalszych rozważań podać schemat rozkładu temperatur we właściwym aparacie kontaktowym i wymienniku (rycina 1). Z rozdziału 1 pracy niniejszej wiemy, że do aparatu substraty wprowadzać należy w stosunkach stechiometrycznych (azot pod ciśnieniem cząstkowym $1/4 P$, wodór — $3/4 P$) w pewnej temperaturze t_2 . Po wstępnym podgrzaniu substratów w wymienniku dolnym do temperatury t_0 , a następnie w komorze kontaktowej do temperatury $T_k = t_k$, reakcja rozpoczyna się w chwili zetknięcia się gazów z kontaktem w wymienionej temperaturze t_k , kończy zaś w temperaturze T_1 , a wtedy produkt wraz z nieprzereagowaną resztą substratów (pod ciśnieniami p_{cz}) wchodzi jako gaz ogrzewający do wymiennika ciepła, z którego uchodzi w temperaturze T_3 , przyczem praktycznie



Rycina 2. Rozkład temperatur gazów w aparacie kontaktowym.

¹⁴) F. Ullmann, Enzykl. d. techn. Chem. (1928) I, 400.

zawsze $t_0 < T_1 < T_k = t_k$. Ta nierówność temperatur w aparacie kontaktowym wynika z tego, że ciepło reakcji zostaje zużyte na podgrzanie świeżych gazów i częściowo stracone przez niez izolowane ściany aparatu. Gdyby tu proces reakcji chemicznej był adiabaty czny (t. j. gdyby aparat kontaktowy nie oddawał ciepła reakcji substratom i byłby idealnie izolowany), to mielibyśmy, że $T_1 > T_k$, gdyż reagujące gazy nagrzewałyby się kosztem ciepła reakcji.

Obliczenia aparatu kontaktowego polegają na określeniu:

- grubości ścianek,
- ilości i rozmieszczenia rurek,
- ilości mieszanki, przepływającej przez aparat w ciągu godziny w $kg/godz$ (nie liczy się w $m^3/godz$, gdyż w każdym przekroju aparatu objętość gazów będzie różna, zależnie od temperatury i składu chemicznego miesza niny gazowej) oraz bilansu materialnego aparatu,
- bilansu cieplnego aparatu,
- powierzchni ogrzewalnej wymiennika i komory kontaktowej,
- wysokości wymiennika, komory kon taktowej i całego aparatu,
- pojemności komory kontaktowej i cięża ru kontaktu,
- szybkości objętościowej reakcji: l mie szanki/ $1l$ katalizatora $\cdot godz$ i aktywności katalizatora: $kg NH_3/1l$ katalizatora $\cdot godz$.

Aby obliczenia te wykonać muszą założyć następujące dane, odnoszące się do budowy aparatu, a potrzebne do dalszych obliczeń:

- Średnicę wewnętrzną aparatu kontak towego 0,70 m.
- Ciśnienie robocze¹⁵⁾ 250 atm.
- Produkcję NH_3 na dobę 10 t.
- Średnicę wewnętrzną rurek w wy miennikach $d = 0,022$ m.
- Wydajność NH_3 w % objętościow ych¹⁶⁾ 10%.
- Temperatury (rycina 2):

Mieszanka, wchodząca do wymiennika (zimna) $t_2 = 20^\circ C$.

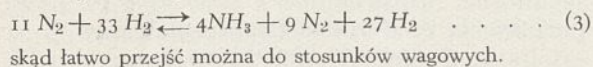
Mieszanka, wychodząca z wymiennika (po syntezie) $T_3 = 70^\circ C$.

Mieszanka, wchodząca do wymiennika w komorze kontaktowej $t_0 = 160^\circ C$.

Mieszanka, wychodząca z komory kon taktowej po syntezie (10% NH_3) $T_1 = 230^\circ C$.

¹⁵⁾ II-gie wyd. Encyklopedji Ullmanna (1928), t. I, str. 405.

¹⁶⁾ Teoretyczna wydajność NH_3 , jak to obliczyć można za pomocą wyżej podanego wzoru (28a, II), w warunkach przeprowadzania reakcji wynosiłaby ok. 25%, lecz w praktyce do stanu równowagi nie dochodzimy, a zadowalamy się znacznie mniejszą wydajnością, dając dużą szybkość przepływu gazów przez aparat. Te 10% wydajności objętościowej możemy łatwo wyrazić równaniem stechiometrycznym:



Temperatura gazu wchodzącego do komo ry kontaktowej¹⁷⁾ $t_k = T_k = 480^\circ C$.

Dla uproszczenia zakładam, że straty cie pła przez przewodnictwo i promieniowanie w wymienniku dolnym i komorze kontaktowej ponosi bezpośrednio gaz ogrzewający. Wobec tego, że pojemności cieplne gazów ogrzewa nego i ogrzewającego niewiele różnią się od siebie, między temperaturami musi istnieć następująca zależność:

$$t_0 - t_2 < T_1 - T_3,$$

przyczem nadwyżka ciepła w gazie ogrzewa jącym idzie właśnie na straty. Założenie to nie jest sprzeczne z teorią wymiany ciepła dla przeciwprądów, gdyż taki wypadek jest zupełnie możliwy. Mianowicie jeśli weźmie my pod uwagę wzór na obliczanie tempera tur zastępczych dla przeciwprądowej wymia ny ciepła¹⁸⁾

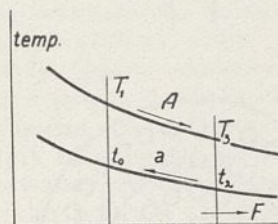
$$\ln \frac{T_1 - t_0}{T_3 - t_2} = \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{a} \right) \cdot K \cdot F$$

czyli

$$\frac{T_1 - t_0}{T_3 - t_2} = e^{\left(\frac{1}{A} - \frac{1}{a} \right) \cdot K \cdot F}$$

gdzie a i A — pojemności cieplne gazu ogrze wanego i grzejącego, to dla stałych K i F stosunek temperatur zależy tylko od wartości

$$\left(\frac{1}{A} - \frac{1}{a} \right).$$



Rycina 3. Rozkład temperatur w wymienniku.

Gdy:

$$a < A \quad T_1 - t_0 > T_3 - t_2$$

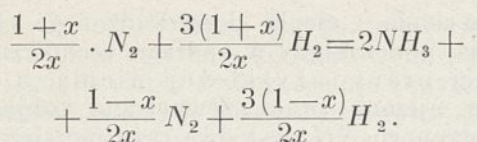
gdy zaś $a = A$, $T_1 - t_0 = T_3 - t_2$ t. j. krzy we temperatur są prostymi równoległymi i gdy

$$a > A \quad T_1 - t_0 < T_3 - t_2.$$

Zakładając temperatury jak wyżej, przyj mujemy wypadek pierwszy, nie ze względu na warunek $a < A$ (gdyż dalej dla uproszcze nia przyjmujemy $a = A$), lecz ze względu na straty ciepła nazewnątrz przez gaz ogrzewa jący. W rzeczywistości zjawisko to jest bar dziej skomplikowane.

¹⁷⁾ Encyklopedja Ullmanna, II wyd. t. I, str. 407

¹⁸⁾ Prof. Cz. Grabowski, Gazeta Cukrownicza, (1927), Nr. 46.

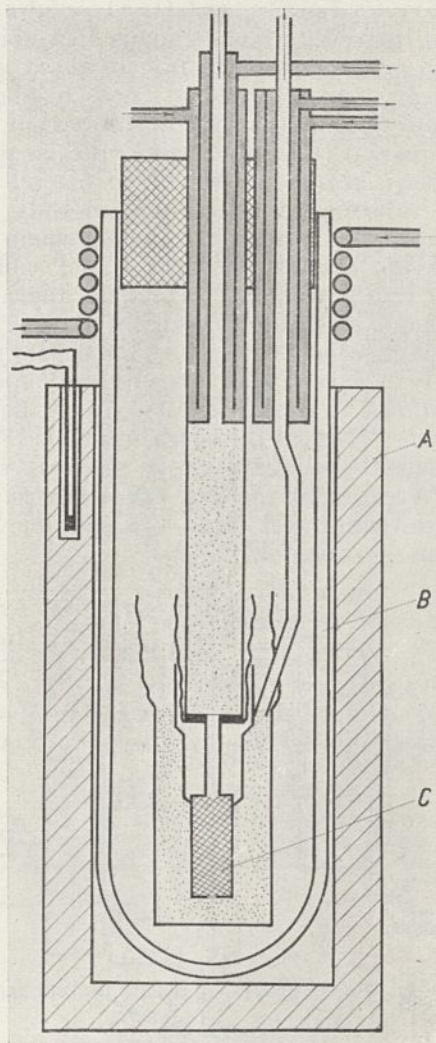


Odpowiednie różnice w zawartościach cieplnych należałoby uwzględnić w równaniu (4) dla określenia efektu cieplnego U_x . Ponieważ jednak w dalszych naszych obliczeniach technicznych będziemy uwzględniali wartość U_{rz} według równania (4) i wynikającego z niego równania (4a) i (4b), więc wymienionych poprawek wprowadzać nie będziemy i pod U_{rz} rozumiemy pewne warunkowe ciepło reakcji.

Wprawdzie jako ciśnienie zera względnego w rozważaniach teoretycznych przyjmowałem $p \rightarrow 0$, lecz jak już wyżej niejednokrotnie wspominałem, wskutek bardzo małych różnic między C_{p0} i C_{p1atm} w mierze kalorycznej, do obliczeń ciepła reakcji w aparacie technicznym (równanie 4) można wziąć U_0 (obliczone dla zbiorników modelu van't Hoffa pod ciśnieniem 1 atm) z I-ej części pracy bez obawy popełnienia większego błędu. Porównując zresztą otrzymane wyniki na U_0 (tablica 12, I), których podstawę stanowi ciepło reakcji dla 273°K i 1 atm $U = 10950 \text{ Kal/mol}$ (z ekstrapolacji pomiarów Habera), z eksperymentalnymi wynikami Habera (tablica 17, I), które właściwie należałoby zastosować przy obliczaniu ciepła reakcji w aparacie technicznym jako U_0 , stwierdzamy, że różnice te są znikome, np., dla temperatury 327°K różnica ta wynosi 3 Kal/mol t. j. 0,025%.

Jeśli chodzi o doświadczenia Habera, to między nimi, a sposobem przeprowadzania reakcji w aparacie technicznym — zachodzi całkowita analogia. Mianowicie Haber do oznaczania ciepła reakcji syntezy amonjaku posługiwał się aparatem, którego przekrój podany został na rycinie 5¹⁹⁾. W bloku miedzianym A, umieszczonym w piecu elektrycznym w celu utrzymania stałej temperatury doświadczenia, włożona była rurka porcelanowa B, otwarta z jednego końca. W tej rurce umieszczono właściwy element kontaktowy C, do którego dopływała określona ilość mieszaniny gazowej zapomocą przewodów ze srebra, aby katalityczny wpływ ścianek przewodów był jaknajmniejszy. Ilość wydzielającego się ciepła była mierzona zapomocą całego szeregu odpowiednio wycechowanych termopar. Gazy pora reakcyjne zostawały szybko ochłodzone, a następnie odprowadzone do absorbcji w płóczkach z kwasem siarkowym celem oznaczenia ilości utworzonego amonjaku. Doświadczenia były żmudne i wymagały wielkiej wprawy od eksperymentatora; mimo to dane, otrzymane przez Habera, do dzisiaj nie zo-

stały zakwestjonowane — przeciwnie stanowią zawsze punkt wyjściowy do wszelkich prac nad syntezą amonjaku.



Rycina 5. Schemat aparatu Habera.

Przechodząc zatem do określenia ciepła reakcji w technice t. j. w rzeczywistości — U_{rz} dla różnych ciśnień roboczych P , musimy przede wszystkim znaleźć ciśnienia cząstkowe azotu i wodoru w mieszaninie stechiometrycznej oraz ich zawartości cieplne względne pod temi ciśnieniami. Obliczenie ciśnień cząstkowych nie przedstawia żadnego kłopotu, natomiast zawartości ciepła w gazach na izotermach 600° i 900°K, dla których przeprowadzamy obliczenie ciepła reakcji, odnajdujemy w podobny sposób jak podczas obliczania ciepła reakcji dla zbiorników i dla naczynia reakcyjnego modelu van't Hoffa z wykresu $I_T - p$ (rycina 22, I — w dużej skali). Dane te zawiera tablica 4 (w Kal/mol).

Natomiast dla amonjaku należy brać zawartości ciepła z tablicy 2 (od p_0 do p_{cz}). $\Delta \Sigma I_T$ oblicza się w analogiczny sposób, jak

¹⁹⁾ Z. Elektrochem. 21, 193 (1915).

przy obliczaniu U_P i U_D . Tablica 5 zawiera obliczone ciepło reakcji U_{rz} w $Kal/mol NH_3$, odpowiadające ciepłu reakcji w aparacie technicznym w założeniu, że równowaga została osiągnięta.

TABLICA 4.

Zawartości ciepła względne (ΔI_T) substratów: azotu i wodoru w mieszaninie stechiometrycznej (przyjmując za stan początkowy $p_0 = 0 atm.$ i temperaturę doświadczenia T).

| P atm. | T = 600° K. | | | |
|-------------|------------------|----------------|----------------|----------------|
| | Ciśnienia cząst. | | ΔI_T | |
| | N ₂ | H ₂ | N ₂ | H ₂ |
| 10 | 2,5 | 7,5 | - 1 | 2 |
| 100 | 25 | 75 | - 10 | 23 |
| 200 | 50 | 150 | - 30 | 50 |
| 250 | 62,5 | 187,5 | - 35 | 60 |
| T = 900° K. | | | | |
| 10 | 2,5 | 7,5 | 0 | 3 |
| 100 | 25 | 25 | - 2 | 28 |
| 200 | 50 | 150 | - 18 | 58 |
| 250 | 62,5 | 187,5 | - 23 | 70 |

TABLICA 5.

Ciepło reakcji w aparacie technicznym doskonałym, U_{rz} .

| P atm. | T = 600° K. | | T = 900° K. | |
|--------|---------------------|----------|---------------------|----------|
| | $\Sigma \Delta I_T$ | U_{rz} | $\Sigma \Delta I_T$ | U_{rz} |
| 1 | 0 | 12422 | 0 | 13313 |
| 10 | 6 | 12428 | 5 | 13318 |
| 100 | 120 | 12542 | 45 | 13358 |
| 200 | 290 | 12712 | 92 | 13405 |
| 250 | 413 | 12835 | 115 | 13428 |

Praktycznie jednak w aparacie technicznym nie osiąga się stanu równowagi (jaki powinien ustalić się w danych warunkach P, T) z tego względu, że czas przebywania gazów w aparacie i zetknięcia z kontaktem jest bardzo krótki. Mianowicie doświadczenia fabryczne wykazały, że ze względu na sprawność aparatu ekonomiczniej jest dać dużą szybkość gazów w aparacie i zadowalać się amonjakiem, utworzonym w tym czasie, niż czekać na zbliżenie się do stanu równowagi, gdyż intensywność reakcji w pierwszej chwili zetknięcia się gazów reagujących ($N_2 + 3H_2$) z katalizatorem jest wiele razy większa niż pod koniec w miarę zbliżania się do stanu równowagi.

Zatem w aparacie technicznym w rzeczywistości mamy do czynienia z innym ciepłem

reakcji (mniejszym), niż zostało to podane w tablicy 5. Mianowicie należy tu uwzględnić jak wspomniano wyżej, ciepło reakcji nie dobiegającej do końca (do osiągnięcia stanu równowagi). Sposób jego obliczania będzie oczywiście analogiczny jak dla aparatu technicznego *doskonałego* (t. j. w którym równowaga została osiągnięta) z tą tylko różnicą, że końcowe ciśnienia cząstkowe amonjaku p_{NH_3} — będzie mniejsze. W rozdziale 3 założyłem, że $P = 250 atm$ i że w mieszaninie gazowej, wychodzącej z aparatu kontaktowego mamy 10% NH_3 t. j. w pierwszym przybliżeniu jego ciśnienie cząstkowe wynosi $p_{NH_3} = 25 atm$.

Przechodząc do obliczenia ciepła reakcji w aparacie technicznym w rzeczywistości (przy założonych wyżej warunkach) U'_{rz} musimy przedewszystkiem określić zawartości ciepła azotu i wodoru w mieszaninie stechiometrycznej pod ciśnieniem 250 atm na izotermach 300° i 600° K, dla których przeprowadzimy obliczenia. Odnajdujemy je w podobny sposób, jak przy obliczaniu ciepła reakcji dla zbiorników i naczyń reakcyjnego modelu van't Hoffa oraz U_{rz} dla aparatu technicznego, w którym został osiągnięty stan równowagi — z wykresu $I_T - p$ (rycina 22, I — w dużej skali). Dane te zestawione są w poniższej tabliczce:

| P = 250 atm | | |
|---------------------|----------------|----------------|
| | N ₂ | H ₂ |
| ciśnienie cząstkowe | 62,5 | 187,5 |
| | ΔI_T | |
| T = 300° K | - 86 | 45 |
| T = 600° K | - 35 | 60 |

Dla amonjaku należy brać entalpię dla ciśnienia $p_{NH_3} = 25 atm$. Dane te zawiera poniższa tabliczka (ΔI_T).

| $P_{NH_3} = 25 atm$ | |
|---------------------|--------------|
| T | ΔI_T |
| 300° K | - 165 |
| 600° K | - 45 |

Tablica 6 zawiera ciepło reakcji U'_{rz} , obliczone na zasadzie powyższych danych w analogiczny sposób jak U_{rz} i odpowiadające ciepłu reakcji w aparacie technicznym pod ciśnieniem 250 atm w założeniu, że mieszanina gazowa, opuszczająca aparat zawiera 10% NH_3 .

Tablica 6.

| | 1 atm | | 250 atm | |
|---------------------|------------|--------|---------|--------|
| | T = 300° K | 600° K | 300° K | 600° K |
| $\Sigma \Delta I_T$ | — | — | 190 | 123 |
| U'_{rz} | 11080 | 12422 | 11270 | 12545 |

Wysokość ciepła reakcji w aparacie technicznym (U'_{rz}) w $Kal/mol NH_3$ zależy więc w pierwszym rzędzie od metody i sposobu prowadzenia reakcji t. j. od tego ile % NH_3 chcemy mieć w gazach opuszczających aparat w danych warunkach P , T , co od góry ograniczone jest stałą równowagi. Opierając się na wykresie $I_T - p$ dla NH_3 (rycina 22, I) można powiedzieć z pierwszym przybliżeniem, że w warunkach technicznych przeprowadzania reakcji syntezy NH_3 ilość wydzielanego ciepła wzrasta wraz z zawartością NH_3 w gazach poreakcyjnych; jasnym jest tedy, dlaczego wysokociśnieniowa metoda Claude'a (koncentracja NH_3 w gazach opuszczających aparat kontaktowy bardzo wysoka, 20 ÷ 25%) ma tak dużo kłopotu z wydzielaniem się ciepłem reakcji w porównaniu z innymi metodami, pracującymi z kilkuprocentową zawartością NH_3 w gazach poreakcyjnych. Ilość utworzonego NH_3 w gazach po przejściu przez aparat kontaktowy (poniżej wydajności, ograniczonej stałą równowagi) zależy głównie od czasu przebywania gazów w komorze kontaktowej. Zaznaczyć jednak należy, że obliczanie U'_{rz} dla ustalonej ilości NH_3 w mieszaninie poreakcyjnej ma istotny sens jedynie dla ściśle określonych punktów, a nie można traktować go jako $f(T)$, gdyż z chwilą, gdy założona ilość NH_3 odpowiada ilości NH_3 w chwili równowagi w mieszaninie gazowej (co dla naszych warunków: 250 atm i 10% NH_3 odpowiada temperaturze ok. 850° K — porównaj tablicę 11, II) wartość U'_{rz} staje się równa U_{rz} , zaś powyżej tej temperatury U'_{rz} staje się nierealne, gdyż stała równowagi K_p nie pozwala na osiągnięcie tak wysokiej koncentracji NH_3 w gazach poreakcyjnych dla danych warunków P , T .

Celem dokładniejszego uświadomienia sobie przebiegu reakcji syntezy amonjaku w aparacie technicznym pod względem cieplnym, korzystać będziemy z pojęcia entalpii absolutnej t. j. całkowitej energii, zawartej w czynniku²⁰⁾.

Na pojęciu tem została oparta najogólniejsza postać równania Kirchhoffa, według którego dla procesu izotermicznego ciepła reakcji wyrazi się wzorem:

²⁰⁾ Pojęcie to wprowadzone zostało przez prof. Czesława Grabowskiego w odczycie, wygłoszonym w styczniu 1934 r. w Polskim Towarzystwie Chemicznym w Warszawie i podane zostało w specjalnej pracy tego autora w „Przemysle Chemicznym”, 18, str. 385 (1934). Pojęcie entalpii absolutnej opiera się na założeniu, że w 0° K ciepło wewnętrzne ciał skondensowanych $u_0 \neq 0$, a zatem możemy przypuszczać, że ciepło reakcji w układzie skondensowanym w 0° K

$$U_0 = \sum_{\text{prod.}} u_0 - \sum_{\text{sub.}} u_0 \dots (5)$$

stąd entalpia absolutna:

$$I_{\text{abs.}} = u_0 + \left[\Delta u + A \cdot p \cdot v \right]_{0^\circ K}^T \dots (6)$$

$$U_T = \sum_{\text{prod.}}^{\text{sub.}} I_T = \sum_{\text{sub.}} I_T - \sum_{\text{prod.}} I_T \dots (7)$$

gdzie pod I_T rozumieć należy entalpię absolutną.

Zasadnicza reakcja syntezy amonjaku w temperaturze T_k według równania Kirchhoffa wyrazi się wzorem:

$$I_{k \text{ abs. } (N_2)} + 3 I_{k \text{ abs. } (H_2)} = 2 I_{k \text{ abs. } (NH_3)} + U_{rz} \dots (4a)$$

gdzie pod $I_{\text{abs.}}$ będziemy rozumieli entalpię absolutną 1 mola, zaś U_{rz} będzie to ciepło reakcji.

W technice, jak już zaznaczyłem, reakcja nie dochodzi do stanu równowagi, zatem bilans jej wyrazi się równaniem:

$$n \sum_{\text{sub.}} I_{k \text{ abs.}} = I_{k \text{ abs. } (N_2)} + 3 I_{k \text{ abs. } (H_2)} + M_1 = 2 I_{k \text{ abs. } (NH_3)} + U'_{rz} + M_k \dots (8)$$

W równaniu tem $U'_{rz} \neq U_{rz}$ dla temperatury T_k , lecz należy je brać z tablicy 6, gdyż procent utworzonego amonjaku nie będzie tu x (uwarunkowany tylko stałą równowagi), lecz $x' < x$ i odpowiednie $p'_{NH_3} < p_{NH_3}$ t. j. jakgdyby współczynnik równowagi był nie K_p , lecz $K'_p < K_p$, przyczem stan ten jest nieterminalny i uwarunkowany szybkością gazów, przepływających przez aparat. $M^{21)}$ oznacza entalpię nieprzereagowanego nadmiaru substratów:

$$M_k = (n - 1) \sum_{\text{sub.}} I_{k \text{ abs.}} \text{ w temp. } T_k.$$

W podobny sposób oznaczymy M_0 dla temperatury t_0 oraz M_1 dla temperatury T_1 :

$$\left. \begin{aligned} M_0 &= (n - 1) \sum_{\text{sub.}} I_0 \text{ abs.} \\ M_1 &= (n - 1) \sum_{\text{sub.}} I_1 \text{ abs.} \end{aligned} \right\} \dots (8a)$$

W rzeczywistości zaś bilans zużytkowania ciepła reakcji w aparacie wyrazi się równaniem:

$$n \sum_{\text{sub.}} I_{k \text{ abs.}} = 2 I_{1 \text{ abs. } (NH_3)} + Q_{\text{str.}} + Q_F + M_1 (9)$$

W równaniu tem zakładam, że w aparacie kontaktowym całkowita strata ciepła $Q_{\text{str.}}$ przez ścianki zewnętrzne zachodzi kosztem ciepła reakcji, która odbywa się w granicach temperatur t_k i T_1 . W rzeczywistości zjawisko strat ciepła przez przewodnictwo i promieniowanie w aparacie kontaktowym jest sprawą bardzo skomplikowaną. Q_F będzie to ciepło, przeniesione przez ścianki rurek do gazu ogrzewanego, a zatem zostaje ono zużyte na podgrzanie substratów reakcji.

²¹⁾ Jeszcze raz podkreślam że entalpia nieprzereagowanych substratów będzie inna przed reakcją i po reakcji, gdyż ciśnienia cząstkowe N_2 i H_2 ulegną zmianie.

Czyli:

$$\begin{aligned}
 Q_F &= [I_{k \text{ abs. } (N_2)} + I_{k \text{ abs. } (H_2)} + M_k] - \\
 &- [I_{0 \text{ abs. } (N_2)} + 3 I_{0 \text{ abs. } (H_2)} + M_0] = \\
 &= (I_{k \text{ abs. } (N_2)} 1/4 P + 3 I_{k \text{ abs. } (H_2)} 3/4 P) - \\
 &- (I_{0 \text{ abs. } (N_2)} 1/4 P + 3 I_{0 \text{ abs. } (H_2)} 3/4 P) + \\
 &+ (M_k - M_0) = (I_k - I_0)_{N_2} 1/4 P + \\
 &+ 3 (I_k - I_0)_{H_2} 3/4 P + (M_k - M_0) = \\
 &= n (I^k - I_0)_{N_2} 1/4 P + \\
 &+ 3n (I_k - I_0)_{H_2} 3/4 P \dots (10)
 \end{aligned}$$

gdzie I entalpia względna.

Ponieważ mamy tu do czynienia przed reakcją z reagentami jednorodnymi, więc Q_F obliczyć możemy równie dobrze z entalpij bezwzględnych (całkowitej ilości gazu — nie uwzględniając zatem M) jak i względnych, liczonych od dowolnego zera względnego.

W analogiczny sposób obliczamy Q_{str} (według bilansu, wyrażonego równaniami 8 i 9).

$$\begin{aligned}
 Q_{str.} &= [I_{k \text{ abs. } (N_2)} + 3 I_{k \text{ abs. } (H_2)} + M_k] - \\
 &- [2 I_{1 \text{ abs. } (NH_3)} + M_1] - Q_F = \\
 &= [2 I_{k \text{ abs. } (NH_3)} + U'_{k, rz} + M_k] - \\
 &- [2 I_{1 \text{ abs. } (NH_3)} + M_1] - Q_F = U'_{k, rz} + \\
 &+ 2 (I_{k \text{ abs. } (NH_3)} - I_{1 \text{ abs. } (NH_3)}) + \\
 &+ (M_k - M_1) - Q_F \dots (11)
 \end{aligned}$$

przyczem różnicę między $I_{\text{abs. } (NH_3)}$ w temperaturach T_k i T_1 oraz $(M_k - M_1)$ można również liczyć od dowolnego zera względnego. $U'_{rz, k}$ przedstawia rzeczywistą wartość ciepła reakcji w temperaturze T_k w warunkach reakcji technicznej.

Na $Q_{str.}$ można wyprowadzić jeszcze inny wzór, w którym zamiast $U'_{rz, k}$ dla temperatury T_k będzie występować $U'_{rz, 0}$ dla temperatury t_0 . Według równania (9):

$$\begin{aligned}
 Q_{str.} &= n \sum_{\text{sub.}} I_{k \text{ abs.}} - n \sum_{\text{prod.}} I_{1 \text{ abs.}} - Q_F = \\
 &= [I_{k \text{ abs. } (N_2)} + 3 I_{k \text{ abs. } (H_2)} + M_k] - \\
 &- [2 I_{1 \text{ abs. } (NH_3)} + M_1] - Q_F \dots (11a)
 \end{aligned}$$

zaś

$$Q_F = n \sum_{\text{sub.}} I_{k \text{ abs.}} - n \sum_{\text{sub.}} I_{0 \text{ abs.}} \dots (10)$$

zatem:

$$\begin{aligned}
 Q_{str.} &= n \sum_{\text{sub.}} I_{0 \text{ abs.}} - n \sum_{\text{prod.}} I_{1 \text{ abs.}} = [I_{0 \text{ abs. } (N_2)} + \\
 &+ 3 I_{0 \text{ abs. } (H_2)} + M_0] - [2 I_{1 \text{ abs. } (NH_3)} + \\
 &+ M_1] \dots (11b)
 \end{aligned}$$

Ponieważ jednak według nowej postaci równania (8) Kirchhoffa:

$$\begin{aligned}
 I_{0 \text{ abs. } (N_2)} + 3 I_{0 \text{ abs. } (H_2)} &= 2 I_{0 \text{ abs. } (NH_3)} + \\
 &+ U'_{rz, 0} \dots (4b)
 \end{aligned}$$

więc ostatecznie:

$$\begin{aligned}
 Q_{str.} &= [2 I_{0 \text{ abs. } (NH_3)} + M_0 + U'_{rz, 0}] - \\
 &- [2 I_{1 \text{ abs. } (NH_3)} + M_1] = U'_{rz, 0} - \\
 &- 2 [I_{1 \text{ abs. } (NH_3)} - I_{0 \text{ abs. } (NH_3)}] - [M_1 - M_0] (12)
 \end{aligned}$$

gdź $I_{1 \text{ abs.}} - I_{0 \text{ abs.}}$ = różnicy entalpij względnych.

Równanie to ilustruje równocześnie bilans cieplny pieca kontaktowego dla przekroju między komorą kontaktową, a wymiennikiem w założeniu, że reakcja zaszła od razu w temperaturze t_0 . Nie uwzględnia ono ciepła przeniesionego do gazów Q_F , gdyż proces ten jest procesem wewnętrznym aparatu kontaktowego. Równanie to określa nam zależność między ciepłem reakcji w temperaturze t_0 , a ciepłem które powinno być stracone przez aparat $Q_{str.}$, aby uchodzące gazy posiadały temperaturę T_1 .

W równaniu (11) zamiast $I_{k \text{ abs. } (NH_3)}$ — $I_{1 \text{ abs. } (NH_3)}$ możemy podstawić $I_{k \text{ abs. } (NH_3)}$ — $I_{1 \text{ abs. } (NH_3)}$ t. j. różnicę entalpij względnych amonjaku, jakie otrzymalibyśmy, gdyby reakcja została ukończona od razu w temperaturze T_k , lecz z wydajnością techniczną x' t. j. mniejszą od wynikającej ze stanu równowagi. Za zero względne możemy przyjąć $t_0 < T_1$.

Analogiczne wzory (10, 11 i 12) można wyprowadzić nie posługując się pojęciem entalpii absolutnej, lecz tylko równaniem Kirchhoffa w ujęciu, jakie podałem w części I-ej niniejszej pracy (rozdział 4, I).

5. Ciepło reakcji syntezy amonjaku w różnych warunkach.

Rozróżniamy więc obecnie 4 typy warunków reakcji chemicznych, dla których ciepło reakcji U może posiadać różną wartość zależnie od ciśnienia, pod którymi obliczamy entalpie reagentów, a mianowicie a) pierwsze dwa dla wyobraźnego modelu van't Hoffa: I) dla zbiorników (przyjmując ciśnienia w zbiornikach P_{zb} równe ciśnieniu w naczyniu reakcyjnym P_{nr}) i II) dla naczynia reakcyjnego, w którym reagenty posiadają różne ciśnienia cząstkowe oraz b) drugie dwa dla aparatu technicznego, a mianowicie III) najprzód dla aparatu doskonałego, w którym reakcja dobiega do stanu równowagi i potem IV) dla rzeczywistego, w którym praktycznie równowaga nie została zupełnie osiągnięta.

Chcąc porównać jak wielkie różnice występują pomiędzy ciepłem reakcji, obliczonym dla różnych warunków oraz czy dla obliczeń technicznych wystarczy np., obliczenie ciepła reakcji dla jednych tylko warunków (np., najłatwiej jest obliczać U_P dla zbiorników modelu van't Hoffa) bez potrzeby dalszych obliczeń względnie poprawek, zestawiałem w poniższej tablicy ciepło reakcji syntezy NH_3 dla różnych warunków w $Kal/mol NH_3$ wraz z ciśnieniami reagentów. Niewielkie znaczenie pod względem porównalności posiada U'_{rz} , obliczone dla aparatu technicznego rzeczywistego, w którym nie dochodzi się do stanu równowagi ze względów czysto ekonomicznych. Ponieważ uprzednio obli-

TABLICA 7.

| P atm. | Ciepło reakcji „dla zbiorników“ „dla naczyn. reakcyjnego“ | | | | | | Ciepło reakcji dla aparatu technicznego | | | | | |
|------------------------------|--|-----------------|----------------|----------------|-------------------|----------------|--|-----------------|-------------------|----------------|-----------------|------------------|
| | modelu van't Hoffa | | | | | | doskonałego | | | rzeczywistego | | |
| | Ciśnien. cząstk. | | | U _P | Ciśnienia cząstk. | | | U _P | Ciśnienia cząstk. | | | U' _{rz} |
| | substrat. | prod. | | | substratów | prod. | | | substratów | prod. | | |
| N ₂ | H ₂ | NH ₂ | N ₂ | H ₂ | NH ₃ | N ₂ | H ₂ | NH ₃ | N ₂ | H ₂ | NH ₃ | |
| Temperatura 600° K = 327° C. | | | | | | | | | | | | |
| 1 | | | | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | | | |
| 100 | | | | | | | | | | | | |
| 200 | | | | | | | | | | | | |
| 250 | | | | | | | | | | | | |
| Temperatura 900° K = 627° C. | | | | | | | | | | | | |
| 1 | | | | | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | | | |
| 100 | | | | | | | | | | | | |
| 200 | | | | | | | | | | | | |
| 250 | | | | | | | | | | | | |

czyłem U'_{rz} dla 10% NH_3 w mieszaninie t. j. dla $p'_{NH_3} = 0,1 P$ ze względu na to, że miastanie gazów o takim składzie przyjąłem do projektowania aparatu, przeto wartości U'_{rz} zostały również umieszczone w powyższym zestawieniu (tablica 7).

Zestawienie to zawiera ciepła reakcji syntezy amoniaku U dla różnych warunków oraz ciśnienia cząstkowe reagentów, dla których ciepła te zostały obliczone.

Z przytoczonego zestawienia wynika, że ciepło reakcji dla naczynia reakcyjnego i dla aparatu technicznego doskonałego U_{rz} różnią się niewiele między sobą, natomiast widoczna różnica występuje, gdy porównujemy ciepło to z ciepłem reakcji dla zbiorników modelu van't Hoffa w założeniu, że ciśnienia reagentów w oddzielnych zbiornikach = P . Również ciepło reakcji aparatu technicznego w rzeczywistości U'_{rz} nie może być zastąpione przez ciepło reakcji aparatu technicznego doskonałego U_{rz} ; różnica między nimi jest tem większa, im dalej oddalamy się od stanu równowagi.

Zaznaczyłem już wyżej w rozdziale pierwszym, że kiedy rozpoczynałem obliczenia ciepła reakcji syntezy amoniaku w części I pracy niniejszej — musiałem przyjąć że reagenty znajdują się pod ciśnieniami P , równemu ciśnieniu w naczyniu reakcyjnym, gdyż ciśnienia cząstkowe reagentów w stanie równowagi reakcji nie były mi jeszcze wiadome. Były to więc ciepła $U_{zb} = U_P$. Następnie z prac prof. Cz. Grabowskiego okazało się, że ciepło to (U_P) występuje w równaniu, wy-

rażającym pierwszą zasadę termodynamiki w zastosowaniu do reakcji chemicznych²²⁾ i w równaniu Helmholtza²³⁾, które stanowi podstawę do obliczania stałej równowagi K_p .

Z rozdziału 5 pracy niniejszej wynika, że ciepło reakcji dla aparatu technicznego jest prawie o 6% mniejsze, niż ciepło reakcji dla zbiorników modelu van't Hoffa.

6. Grubość ścianek aparatu kontaktowego.

Jeśli rozpatrzmy aparat kontaktowy Fausera, przedstawiony na rycinie I, to grubość ścianek takiego aparatu, pracującego na ciśnienie, możemy obliczyć zapomocą wzoru Lamégo²⁴⁾ na wytrzymałość rur grubościennych:

$$r_z = r_w \cdot \sqrt{\frac{K_r + P}{K_r - P}} \quad \dots \quad (13)$$

gdzie: r_z — promień zewnętrzny,
 r_w — promień wewnętrzny,
 K_r — naprężenie dopuszczalne,
 P — ciśnienie robocze.

Według B. Waesera wzór ten uległ pewnej modyfikacji:

$$r_z = r_w \cdot \sqrt{\frac{3 K_r + P}{3 K_r - 4 P}} \quad \dots \quad (14)$$

²²⁾ Przemysł Chem. 18, 396 (1934), równanie 60.

²³⁾ Roczniki Chem. 14, 814 — 815 (1934), równanie 23.

²⁴⁾ Kurs wytrzymałości materiałów, prof. S. P. Timoszenko, tłumaczenie prof. M. T. Hubera, (1921), str. 249.

²⁵⁾ B. Waeser, Die chemische Fabrik, Nr. 25 (1392). Wzór ten podaje Ernst: (Fixation of atmospheric Nitrogen. New-York, London (1928) str. 28). Pierwszy wyprowadził go Lamé (1833), a zmodyfikował Chavarino (1880).

Ze stali, wyrabianych w Polsce, najlepiej nadaje się na budowę takiego pieca kontaktowego stal KAW_m (wyrabiana w Hucie Baildona na Śląsku) o składzie $\sim 0,20\%$ C i $\sim 15\%$ Cr . Wytrzymuje ona zupełnie dobrze temperaturę $500^\circ C$ wobec mieszaniny wodoru z amonjakiem. Wytrzymałość jej na zerwanie wynosi $70 - 80 \text{ kg/mm}^2$, zatem grubość ścianki aparatu kontaktowego, przyjmując współczynnik bezpieczeństwa $n = 8$ i średnicę wewnętrzną $D = 70 \text{ cm}$, według wzoru zasadniczego (13) będzie:

$$r_z - r_w = 10 \text{ cm.}$$

zaś według wzoru zmodyfikowanego (14):

$$r_z - r_w = 9,6 \text{ cm.}$$

Ciśnienie robocze $P = 250 \text{ kg/cm}^2$.

W dalszych obliczeniach piec kontaktowy podzielimy na dwie części: na właściwy aparat reakcyjny (komora z kontaktem) i wymiennik ciepła (podgrzewacz zimnego gazu), przy czym każdą część będziemy obliczać oddzielnie.

Jeśli chodzi o wytrzymałość i grubość ścianek rurek w wymiennikach, które dla oszczędności zrobione są ze zwykłego żelaza (t. j. są to rury gazowe), to rozwiązanie tego zagadnienia przedstawia typowe zadanie Lamégo (S. P. Timoszenko *Kurs wytrzymałości materiałów*, (1921), str. 249). Jeżeli założymy grubość ścianek tych rurek $\delta = 0,15 \text{ cm}$ oraz, że w najgorszym wypadku różnica ciśnień nazewnątrz i wewnątrz rurek może wynosić 20 atm (np. w wypadku zbyt dużych oporów hydraulicznych w masie kontaktowej, częściowego zatkania przewodów i t. p.), to za pomocą wzorów Lamégo obliczyć można naprężenia w ściankach rurek wzdłuż i poprzecznie do promienia. Mianowicie naprężenia wzdłuż promienia określa wzór:

$$p_x = \frac{a^2 p_w - b^2 \cdot p_z}{b^2 - a^2} + \frac{(p_w - p_z) a^2 b^2}{\rho^2 (b^2 - a^2)}$$

zaś naprężenia pionowe do promienia:

$$p_y = \frac{a^2 p_w - b^2 \cdot p_z}{b^2 - a^2} - \frac{(p_w - p_z) a^2 b^2}{\rho^2 (b^2 - a^2)}$$

gdzie: a — promień wewnętrzny rurki, $a = 1,1 \text{ cm}$,

b — promień zewnętrzny rurki, $b = 1,25 \text{ cm}$,

p_w — ciśnienie wewnątrz rurek, $p_w = 250 \text{ atm}$,

p_z — ciśnienie nazewnątrz rurek, $p_z = 230 \text{ atm}$,

ρ — odległość punktu w ściance rurki, dla którego oblicza się p_x i p_y , od środka rurki.

Obliczone naprężenia za pomocą tych wzorów dla punktów granicznych ($\rho = a$ i $\rho = b$) zestawione są w poniższej tabliczce.

| | $p_x \text{ atm.}$ | $p_y \text{ atm.}$ |
|------------|--------------------|--------------------|
| $\rho = a$ | 72 | 250 |
| $\rho = b$ | 92 | 230 |

Z powyższego zestawienia wynika, że rurki żelazne o grubości $\delta = 0,15 \text{ cm}$ mogą być bezpiecznie stosowane w tym wypadku, gdyż powstające naprężenia są znacznie niższe od naprężeń dopuszczalnych dla żelaza, stosowanych przy projektowaniu maszyn i aparatów.

7. Ilość i rozmieszczenie rurek.

Aby nadać odpowiednią szybkość gazom w rurkach przyjmuje, że $1/5$ pola przekroju aparatu kontaktowego zajmują rurki (ryc. na 1), przez które płynie mieszanka $N_2 + 3H_2$, podgrzewając się do temperatury reakcji.

Powierzchnia przekroju aparatu:

$$\pi \frac{D^2}{4} = 0,38465 \text{ m}^2$$

$$0,2 \cdot \pi \frac{D^2}{4} = 0,07693 \text{ m}^2$$

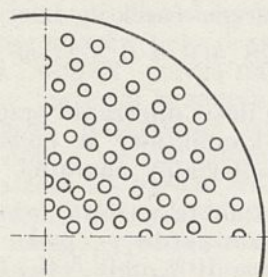
Powierzchnia przekroju rurki:

$$\pi \frac{d^2}{4} = 0,0037994 \text{ m}^2$$

Stąd liczba rurek n :

$$n = \frac{0,2 D^2}{d^2} = 202.$$

Rurki te umieszczone są w 8-miu szeregach (licząc od środka przekroju) w szachownicę, przy czym pierwszy szereg rozmieszczony jest na obwodzie koła o średnicy 20 cm (ryc. na 6 i 7). Jak wspomniano wyżej, stosowane bywają rurki ze zwykłego żelaza.



Rycina 6. Układ rurek w aparacie.

Liczba rurek w pierwszym szeregu 12.

Wolny prześwit na obwodzie pierwszego szeregu rurek:

$$\pi D_{20} - 12 \cdot (d + 2\delta) = 32,8 \text{ cm.}$$

W wymienniku ciepła u dołu aparatu (ryc. na 1) mamy ustawione przegrody (analo-

| Wielkość ziarn | Waga próbki | Pozost. | Rozp. |
|----------------|-------------|---------|-------|
| 0,5 — 1,0 mm | 2,000 g | 1,931 g | 3,5% |
| 0,2 — 0,5 „ | 2,000 „ | 1,859 „ | 7,0% |
| 0,12 — 0,2 „ | 2,000 „ | 1,726 „ | 14,0% |
| 0,09 — 0,12 „ | 2,000 „ | 1,290 „ | 35,5% |

Strata na wadze jest duża, zwłaszcza przy drobniejszych frakcjach. Nie można jednak wziąć poprawki w wysokości tych liczb, ponieważ w materiale zhydratyzowanym warunki rozpuszczania są inne ze względu na pokrycie powierzchni i mniejszą masę langbeinitu.

Druga metoda, „alkoholowa”, polega na usunięciu po hydratacji tej tylko części wody, która z langbeinitem nie przereagowała, i zważeniu pozostałości. Przyrost wagi w stosunku do wziętej próbki odpowiada wodzie związanej przez langbeinit, a stąd można obliczyć stopień hydratacji. Próbkę langbeinitu po hydratacji rozgniatano dokładnie z alkoholem, poczem odciągano na filtrze i suszono. Ze względu na pewną rozpuszczalność siarczanów potasu i magnezu w alkoholu, stosowano alkohol nasycony temi solami. Błąd, jaki może powstać przez rozcieńczenie alkoholu i powiększenie rozpuszczalności, zależy od stosunku ilościowego dodanego alkoholu i wody, która ma być usunięta. Łatwo dobrać ten stosunek tak, aby błąd utrzymać w żądanych granicach.

Oznaczenia metodą alkoholową przy grubszym ziarnie zgadzały się z oznaczeniami wykonanymi przy pomocy pierwszej metody. Do frakcji drobnych metody wodnej nie można było stosować ze względu na wielkość błędów, metoda alkoholowa była tu jedynym sposobem badania.

Jako materiału do doświadczeń używano langbeinitu otrzymanego ze surowca przez ręczne wybranie ziarn niezawierających ilu i następne wypłokanie wodą dla uwolnienia od soli. Materiał ten zawierał przeciętnie:

39,1% K_2SO_4 ,

57,9% $MgSO_4$,

3,0% $NaCl$, H_2O i NR.

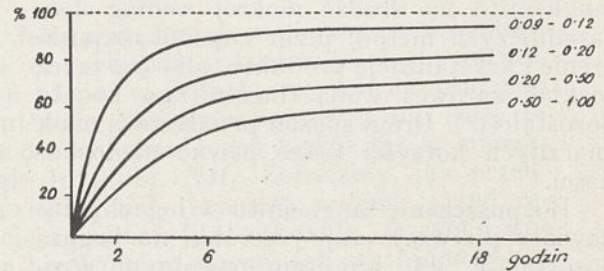
Hydratację prowadzono w temperaturze 25° bez mieszania, umieszczając dwugramowe próbki langbeinitu wraz z odpowiednią ilością wody lub ługu w termostacie na przeciąg 2, 6 lub 18 godzin.

Po upływie oznaczonego czasu próbki rozgniatano dokładnie precykiem, wypłukiwano do kolby i wstrząsano z 200 cm^3 wody przez 1 min (metoda wodna). Potem filtrowano i suszono pozostałość. Przy metodzie alkoholowej materiał zhydratyzowany rozgniatano z 10 cm^3 alkoholu, filtrowano i suszono.

Tablica 1 podaje wyniki hydratacji ługiem bogatym, jako najważniejsze w praktyce.

TABLICA 1.

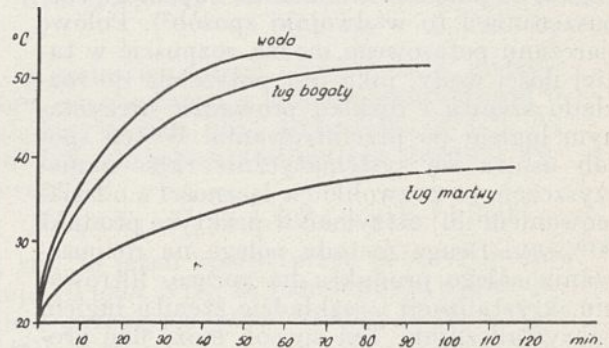
| Wielkość ziarna | Czas hydratacji | | |
|-----------------|-----------------|--------|---------|
| | 2 godz | 6 godz | 18 godz |
| 0,09 — 0,12 | 73% | 88% | 92% |
| 0,12 — 0,2 | 49 | 72 | 83 |
| 0,1 — 0,5 | 31 | 61 | 70 |
| 0,5 — 1,0 | 23 | 48 | 70 |



Rycina 1

Z wykresu (rycina 1) można wnioskować, że hydratacja w praktyce nie daje się przeprowadzić do końca, a wynik jest tem lepszy, im drobniejsze ziarno langbeinitu.

Hydratacja langbeinitu w zwykłej temperaturze jest połączona ze znacznym wydzielaniem ciepła. Wykonano przybliżone pomiary dla zorientowania się w rzędzie wielkości tego przejawu.



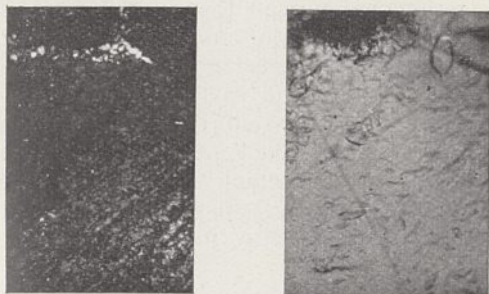
Rycina 2

50 g langbeinitu o ziarnie mniejszym niż 0,2 mm umieszczano wraz z obliczoną ilością wody lub ługu o temperaturze 20° w naczyniu próżniowym. Temperaturę odczytywano co minutę, później co 5 min, przy ciągłym mieszaniu cieczy. Rycina 2 podaje kształt otrzymanych krzywych. Obliczenie ciepła hydratacji z tych danych jest bardzo niepewne ze względu na powolny przebieg reakcji i znaczną wielkość poprawki na ostygnięcie. Można tylko w grubym przybliżeniu ocenić ciepło reakcji z wodą na 18 dużych kalorii na mol langbeinitu, a ciepło reakcji z ługami na 23 Kal/mol .

II. Mechanizm hydratacji langbeinitu.

Powód, dla którego hydratacja nie dochodzi do końca, jest jasny. Jednym z pro-

duktów hydratacji jest szenit, który stoi w równowadze z ługami rozkładowymi, a pokrywając powierzchnię langbeinitu utrudnia dalszy bieg reakcji. Ażeby uzyskać zupełny rozkład langbeinitu należy zapewnić zgóry dostatecznie wielką powierzchnię langbeinitu, lub też odnawiać ją w miarę postępu reakcji, np. przez mielenie. Nasuwa się pytanie czy można nie dopuścić wogóle do pokrycia powierzchni przez produkty hydratacji. Odpowiedź zależy od rozstrzygnięcia zagadnienia, jaki jest mechanizm hydratacji langbeinitu.



Rycina 3

W tym celu przeprowadzono badania mikroskopowe reakcji. Oszlifowane płasko kryształy czystego langbeinitu umieszczano w komorze szklanej wypełnionej ługiem i obserwowano w świetle spolaryzowanym między skrzyżowanymi nikolami. Na tle równoosiowego langbeinitu łatwo można było zauważyć produkty hydratacji, rozjaśniające pole widzenia.



Rycina 4

Jeżeli langbeinit był pozostawiony w spokoju, to po pewnym czasie (paru godzinach) następowało wyraźne rozjaśnienie pola widzenia, przy równoczesnym zacieraniu się rysunku powierzchni (rycina 3). Dowodzi to, że w tych warunkach tworzy się skorupa produktów hydratacji ściśle pokrywająca powierzchnię langbeinitu. W niektórych miejscach można było zauważyć pojedyncze duże kryształy, powstające prawdopodobnie na peaknięciach. Jeżeli na powierzchni langbeinitu znajdują się już od początku drobne kryształy szenitu, to kryształy te rosną następnie,

pokrywając wkońcu całą powierzchnię (rycina 4).

Inaczej zupełnie przedstawia się sprawa jeżeli langbeinit reaguje z ługami przy równoczesnym mieszanii. Po dowolnie długim mieszanii otrzymujemy zawsze ten sam obraz (rycina 5). Ziarna langbeinitu pozostają czyste, bez śladów pokrycia, a produkty hydratacji tworzą się niezależnie od nich w postaci oddzielnych, dobrze wykształconych kryształów. Rozpuszczanie w ługu bogatym daje kryształy szenitu (rycina 5), rozpuszczanie w ługu martwym oddzielne kryształy szenitu i siarczanu magnezowego, narastające po pewnym czasie do znacznych rozmiarów.

Z obserwacji mikroskopowych wynika, że reakcja nie odbywa się w całości na powierzchni zetknięcia langbeinitu z ługiem, wtedy bowiem otrzymalibyśmy zawsze taki obraz, jak na rycinie 3. Mechanizm hydratacji langbeinitu musi przeto być taki, jak całego szeregu reakcji, przebiegających między ciałem stałym a cieczą z wytworzeniem nowej fazy stałej. Do grupy tej można zaliczyć, obok rozpuszczania langbeinitu w ługach rozkład

szenitu nasyconym roztworem siarczanu potasowego z wydzieleniem K_2SO_4 i rozkład karnalitu nasyconym roztworem chlorku potasowego. Ten sam w gruncie rzeczy jest mechanizm wiązania wody przez gips palony i hydratacji kizerytu. Zaliczyć tu można także rozpuszczanie chlorku potasowego w roztworach soli z wydzieleniem $NaCl$, a



Rycina 5

wreszcie* reakcje bardziej skomplikowane, polegające na rozpuszczeniu dwu faz, jak np. rozpuszczanie langbeinitu i siarczanu potasowego w ługu bogatym z wydzieleniem szenitu, lub reakcje w układach odwracalnych par soli, polegające na rozpuszczaniu pary soli nietrwalej w roztworze stojącym w równowadze z trwałą parą soli.

Hydratacja gipsu palonego była badana przez Hansena⁴⁾, który na podstawie obserwacji mikroskopowych i analizy krzywych wzrostu temperatury podczas reakcji twierdzi, że proces ten można podzielić na trzy główne stadia: 1) semihydrat rozpuszcza się w wodzie, dając roztwór przesycony względem gipsu, 2) cząsteczki semihydratu przyłączają wodę, 3) gips wydziela się z roztworu. Wynikiem procesu jest przejście jednej fazy stałej w drugą. Przemiana ta nie zachodzi

⁴⁾ W. C. Hansen, Ind. Eng. Chem. 22, 611, 1930.

dzi jednak bezpośrednio, lecz w roztworze wodnym⁵).

Rozkład karnalitu przez niezupełne rozpuszczanie daje jako produkt chlorek potasowy, który się oddziela od surowca przez odszlamowanie⁶). Oddzielenie takie byłoby niemożliwe, gdyby KCl powstawał bezpośrednio z karnalitu, z którym musiałby być mechanicznie związany.

Rozkład karnalitu w ługach ma o tyle inny przebieg niż rozkład langbeinitu, że w ostatnim przypadku produkt, t. j. szenit, ma skłonność do tworzenia skorupy na langbeinicie. Podobnie jednak przebiega reakcja, której mechanizm nie może nasuwać wątpliwości, mianowicie rozpuszczanie chlorku potasowego w roztworze nasyconym względem $NaCl$, $NaNO_3$ i KNO_3 . Stwierdzono, że kryształy chlorku potasowego po wrzuceniu do tego roztworu pokrywają się skorupą tak szybko, że nie można prawie zauważyć pod mikroskopem czystych kryształów KCl już po upływie kilku sekund. Jest przytem jasne, że azotan potasowy może powstać tylko przez krystalizację z roztworu.

Rozkład szenitu w nasyconym roztworze siarczanu potasowego przebiega podobnie jak rozkład karnalitu, bez powstawania skorupy na szenicie. Reakcja zachodzi szybko i wyraźnie, i może być wygodnie obserwowana w mikroskopie. Widać, że rozpuszczanie szenitu i krystalizacja siarczanu potasowego są to procesy oddzielne. Kryształy siarczanu potasowego tworzą się w dużej odległości od rozpuszczających się kryształów szenitu i to z wyraźnym opóźnieniem, to jest zaczynają się tworzyć wtedy, gdy rozpuszczanie szenitu postąpiło już dosyć daleko. Jeżeli reakcję prowadzi się w większym naczyniu, to łatwo wziąć próbkę nie zawierającą wcale szenitu, z której pod mikroskopem zacznie krystalizować siarczan potasu.

Doświadczenia przeprowadzone z langbeinitem wskazują na zupełną analogję z opisanymi reakcjami. Pomimo, że kryształy szenitu tworzą się naogół w pobliżu powierzchni langbeinitu, skorupa jednolita powstaje tylko wtedy, gdy jest zupełny spokój i brak zarodków krystalicznych. We wszystkich innych przypadkach zachodzi transport substancji od powierzchni langbeinitu do ośrodków krystalizacji szenitu. Cały proces musi zatem składać się, podobnie jak poprzednie, z dwu części: w pierwszej langbeinit rozpuszcza się w ługu, przyczem powstaje roztwór przesycony względem szenitu, w drugiej szenit krystalizuje z tego roztworu.

Ogólnie można mechanizm tej reakcji tak przedstawić. Faza A rozpuszcza się w roz-

tworze nasyconym względem fazy B , posiadającym koncentrację c_1 . Proces ten musi się odbywać tak długo, aż powstanie roztwór o koncentracji (wyższej) c_2 , któryby stał w równowadze (metastabilnej) z fazą A . Roztwór taki, jako przesycony względem fazy B , jest nietrwały, przeto równoległe z rozpuszczaniem musi zachodzić krystalizacja fazy B .

Nie ma znaczenia istotnego czy roztwór o koncentracji c_2 rzeczywiście istnieje, to jest czy został kiedykolwiek otrzymany. Możliwość istnienia roztworów nasyconych względem jakiejś fazy poza jej polem egzystencji (t. j. polem równowag trwałych z roztworami) jest powszechnie znana, jeśli chodzi o koncentracje i temperatury bliskie tego pola. Można ją uogólnić na roztwory dowolnie oddalone od pola egzystencji, jeżeli granica metastabilna nie oznacza jakiejś istotnej nieciągłości w własnościach roztworów przesyconych⁷), należałoby tylko takim roztworem przypisać odpowiednio mały stopień trwałości.

Wynikiem procesu jest przemiana jednej fazy stałej w drugą, spowodowana jednak nie jakąś nietrwałością fazy A , lecz nietrwałością roztworu przesyconego.

Od stosunku prędkości rozpuszczania się fazy A do prędkości krystalizacji fazy B zależy skłonność do tworzenia się skorupy na powierzchni ciała rozpuszczanego. Wśród zbadanych reakcyj mamy wszystkie możliwości w tym zakresie: szenit rozpuszczany w roztworze siarczanu potasowego nie tworzy nigdy skorupy, langbeinit w ługach pokrywa się skorupą, ale można temu łatwo zapobiec przez mieszanie, chlorek potasowy w roztworze nasyconym względem $NaCl$, $NaNO_3$ i KNO_3 pokrywa się skorupą nawet przy energicznym mieszanii.

Tworzenie się powłoki ochronnej na powierzchni rozpuszczanej soli przedstawia pewną analogję do pasywacji anodowej metali, spowodowanej przez warstwę soli, wydzielającej się z roztworu⁸). Mieszanie cieczy w obydwu przypadkach utrudnia tworzenie się powłoki.

Jeżeli mechanizm omawianej grupy reakcyj jest taki, jak to wyżej przedstawiono, to nasuwa się możliwość prowadzenia tych reakcyj w następujący sposób. Roztwór c_1 wprowadza się w zetknięcie z fazą A na czas tak długi, aby uzyskać możliwie duże przesylenie, nie dopuszczając jednak do wykrywalizowania fazy B . Następnie oddziela się roztwór od fazy stałej i przeprowadza do innej przestrzeni, w której następuje krystalizacja fazy B .

⁷) G. Tammann, Aggregatzustände, Lipsk 1923, str. 238. H. H. Ting, W. L. McCabe, Ind. Eng. Chem. 26, 1201, 1934.

⁸) W. J. Müller, Z. Elektrochem. 33, 401, 1927, 34, 571, 1928.

⁵) P. Rohland, Z. Elektrochem. 14, 421, 1908. C. S. Hudson, Z. Elektrochem. 14, 821, 1908.

⁶) E. Fulda, Das Kali, t. II, Stuttgart 1928, str. 207.

Taki transport materiału za pośrednictwem roztworu przesyconego zachodzi we wszystkich tych reakcjach, w których faza *B* krystalizuje niezależnie od powierzchni fazy *A*, nie tworząc skorupy. Możliwość transportu na dłuższej przestrzeni zależy od trwałości roztworu przesyconego. Roztwory nieograniczenie trwale obejmują tylko mały zakres koncentracji powyżej nasycenia względem dużych płaskich powierzchni fazy stałej. Ze względu na wyższą rozpuszczalność bardzo małych kryształów, w koncentracjach tych nie mogą się tworzyć zarodki samorzutnie⁹⁾.

W praktyce jednak spotyka się często roztwory bardzo trwałe nawet przy dużych przesyconieniach. Jolibois i Chassevent¹⁰⁾ wykazali, że do takich należą roztwory otrzymane przez rozpuszczenie gipsu palonego, które dają się łatwo przez filtrację oddzielić od fazy stałej. Znane jest, że przez rozpuszczanie *KCl* w nasyconym roztworze *NaCl* otrzymuje się roztwór przesycony, z którego *NaCl* krystalizuje często w znacznej dopiero odległości od rozpuszczanego *KCl*. Wiadomo też, że w roztworach siarczanów potasu i magnezu zdarzają się przesyconienia bardzo trwałe. To pozwalało przypuszczać, że uda się przeprowadzić rozkład langbeinitu i szenitu z oddzielną krystalizacją produktów.

Rozkład szenitu można było zbadać dokładniej, z powodu szybkiego przebiegu reakcji i większej trwałości roztworów przesyconych.

Rycina 6 przedstawia izotermę 25° układu $K_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O$ ¹¹⁾. Linja kreskowana na polu siarczanu potasowego oznacza prawdopodobną (ekstrapolowaną) izotermę równowag z szenitem. Przy pomocy tego wykresu można przestudjować teoretyczne możliwości rozkładu szenitu przy oddzielonej krystalizacji siarczanu potasowego. Działają

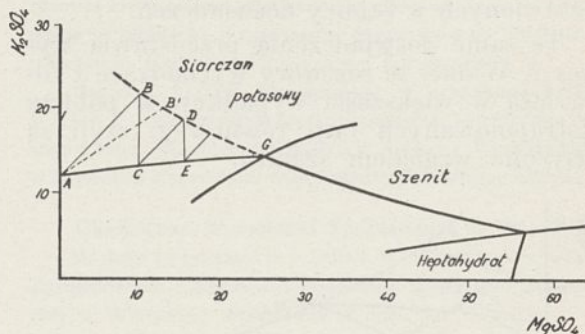
⁹⁾ G. Tammann, *Aggregatzustände*, str. 207. H. Freundlich, *Kapillarchemie*, Lipsk 1930, t. I, str. 463.

¹⁰⁾ Jolibois, Chassevent, *Compt. rend.* **178**, 1543, 1924.

¹¹⁾ J. D'Ans, *Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen*. Berlin 1933.

jąc na szenit nasyconym roztworem siarczanu potasu (*A*) możemy otrzymać roztwór o składzie odpowiadającym punktowi *B*, stojący w równowadze z szenitem. Z tego roztworu może wykrystalizować siarczan potasu w ilości odpowiadającej odcinkowi *BC*. W roztworze *C* można znowu rozpuszczać szenit dochodząc przytem do roztworu *D* i t. d. Przez kolejne rozpuszczanie i krystalizację dochodzimy wkońcu do roztworu stojącego w równowadze z szenitem i siarczanem potasu równocześnie.

W praktyce takie zupełne oddzielenie rozpuszczania od krystalizacji nie jest możliwe, ponieważ pewna ilość K_2SO_4 wytrąca się już w czasie rozpuszczania. Przebieg zjawiska przedstawia wtedy nie linja *AB*, lecz np. linja *AB'*, nachylona do osi $MgSO_4$ pod kątem mniejszym niż 45°.



Rycina 6

Doświadczenia przeprowadzono w ten sposób, że ług przepuszczano przez warstwę szenitu spoczywającą na filtrze. W niektórych doświadczeniach szenit na filtrze był mieszany dla uniknięcia zarastania filtra. Całe urządzenie było zanurzone w termostacie, tak że wahania temperatury nie przekraczały 0,5°. W każdym doświadczeniu wykonywano analizę ługu początkowego i ługu wychodzącego z filtra, oznaczając w nich Mg i SO_4 , a z różnicy obliczając K_2 .

W tablicy 2 są zebrane wyniki doświadczeń w ten sposób, że obok składu ługów, podana jest ilość rozpuszczonego szenitu obli-

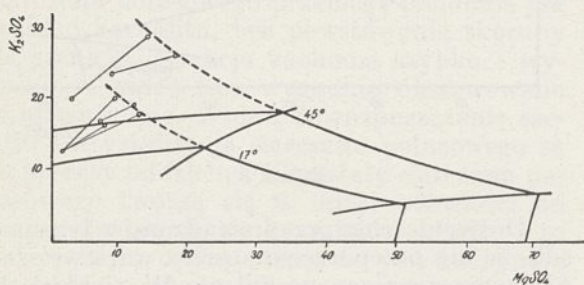
TABLICA 2.

| | Ług wchodzący | | Ług końcowy | | Szenit rozp. | Ług nasycony | | Przesyc. K_2SO_4 | Straty K_2SO_4 |
|---|---------------|----------|-------------|----------|--------------|--------------|----------|--------------------|------------------|
| | K_2SO_4 | $MgSO_4$ | K_2SO_4 | $MgSO_4$ | | K_2SO_4 | $MgSO_4$ | | |
| 1 | 12,9 | 1,7 | 17,0 | 8,7 | 7,0 | 11,7 | 8,7 | 5,3 | 2,9 |
| 2 | 12,9 | 1,7 | 16,7 | 8,1 | 6,4 | 11,5 | 8,1 | 5,2 | 2,6 |
| 3 | 12,9 | 1,7 | 18,1 | 13,6 | 11,9 | 12,3 | 13,6 | 5,8 | 6,7 |
| 4 | 12,9 | 1,7 | 20,5 | 9,9 | 8,2 | 11,9 | 9,9 | 8,6 | 0,6 |
| 5 | 17,6 | 7,2 | 19,5 | 12,2 | 5,0 | 12,0 | 12,2 | 7,5 | 3,1 |
| 6 | 20,2 | 3,1 | 28,9 | 14,2 | 11,1 | 17,8 | 14,2 | 11,1 | 2,4 |
| 7 | 23,7 | 8,8 | 26,8 | 18,5 | 9,7 | 18,0 | 18,5 | 8,8 | 6,6 |

czona z różnicy ich składu, następnie w kolumnie IV skład ługu nasyconego względem siarczanu potasu, dalej obliczona z kolumny II i IV ilość K_2SO_4 zawartego w roztworze w postaci przesylenia, wreszcie w ostatniej kolumnie straty K_2SO_4 spowodowane krystalizacją na filtrze.

Doświadczenia 1 — 5 były robione w temperaturze 17° , 6 i 7 przy 45° . Jako ługu rozkładającego używano roztworu technicznego (90%) siarczanu potasu, z wyjątkiem doświadczeń 5 i 7, w których ług zawierał więcej magnezu. Grubość warstwy szenitu wynosiła 3 cm w doświadczeniu 1, w następnych 1 cm. Prędkość przepływu ługu zmieniała się w różnych doświadczeniach od $0,04 \text{ cm}^3/\text{cm}^2\text{min}$ do $0,6 \text{ cm}^3/\text{cm}^2\text{min}$, licząc na powierzchnię filtra. Wpływ tych czynników na skład otrzymanego ługu nie dał się określić na podstawie zestawionych w tablicy doświadczeń.

Te same doświadczenia przedstawia wykres 7. Widać, że roztwory wychodzące z filtra leżą w większości wypadków w pobliżu ekstrapolowanych linii równowag, czyli są nasycone względem szenitu.



Rycina 7

W przypadku langbeinitu schemat procesu nie jest tak przejrzysty. W temperaturach, w których rozkład ma być prowadzony, nie ma pola egzystencji langbeinitu, brak więc podstawy do ekstrapolowania linii równowag (jak na rycinie 7). Możliwości teoretyczne nie dadzą się tu przestudjować tak dokładnie, przedstawiają się jednak korzystniej pod pewnym względem. Dojście do pola szenitowego jest dojściem do stanu równowagi zatem odbywa się z prędkością malejącą do zera.

Przy rozkładzie langbeinitu prędkość procesu nie maleje do zera pomimo zmiany składu ługu, ponieważ cały proces odbywa się w znacznej odległości od pola langbeinitowego.

Przeprowadzone próby wykazały, że prowadząc rozkład langbeinitu na filtrze opisanym wyżej sposobem, otrzymuje się jako filtrat roztwór przesycony, z którego krystalizuje szenit. Ponieważ przytem zarodki tworzą się naogół prędzej niż przy rozkładzie szenitu i straty na filtrze byłyby znacznie większe, zmieniono znacznie urządzenie doświadczalne. Langbeinit znajdował się w lejku do szlamowania, przez który przepływał ług, utrzymując w zawieszeniu ziarna langbeinitu, a wynosząc natychmiast tworzące się zarodki nowych kryształów. W tych warunkach rozpuszczanie langbeinitu idzie gładko, bez tworzenia się skorup, podobnie jak przy mieszaniu. Ług wychodzący ze szlamownika posiada jeszcze duże przesylenie, które usuwa się w następnym naczyniu, mieszając energicznie. Doświadczenia wykonane z ługiem martwym wykazały ponadto, że przesylenia względem siarczanu magnezowego są znacznie trwalsze niż przesylenia względem szenitu.

Znaczenie praktyczne opisanych doświadczeń leży w tem, że pozwalają one z langbeinitu, zawierającego zanieczyszczenia nierozpuszczalne, otrzymać czysty szenit, a z zanieczyszczonego szenitu wysokoprocentowy siarczan potasu. Można też, rozpuszczając langbeinit w ługu martwym, otrzymać z filtratu szenit i siarczan magnezowy oddzielnie, korzystając przytem z różnic trwałości przesyceń albo stosując metodę krystalizacji opisaną¹²⁾.

W przeprowadzeniu praktycznym rozkładu szenitu miałyby duże znaczenie straty, pochodzące z krystalizacji roztworu przed przejściem przez filter. Bieg reakcji jest jednak taki, że rozkład zaczyna się nasyconym roztworem produktu, a ten możemy otrzymać przez rozpuszczenie we wodzie produktu, który wykrył na filtrze. Dopiero nadwyżka ponad ilość potrzebną do nasycenia wody wprowadzanej do reakcji stanowi stratę.

c. d. n.

Wiadomości bieżące

Nouvelle du jour

IV Zjazd Związku Inżynierów Chemików R. P.

W 12 mja r. b. odbyły się w Radomiu obrady IV Zjazdu Delegatów Związku Inżynierów-Chemików R.P. przy udziale kilkudziesięciu osób ze wszystkich większych miast Polski.

Zamierzone wycieczki do okolicznych fabryk, które

miały odbyć się w dn. 12 i 14 maja zostały odwołane spowodowane tragiczną wieścią o zgonie ś. p. Marszałka Piłsudskiego.

Obszerniejsze sprawozdanie ze Zjazdu podamy z braku miejsca w numerze następnym.

¹²⁾ Z. Stanisławski, Przemysł Chem. 18. 25. 1934.

Doroczne Zwyczajne Walne Zebranie Warszawskiego Okręgu Związku Inżynierów Chemików R. P. odbyło się w dniu 30 stycznia b. r.

Ze Sprawozdania Zarządu wynika, że praca w Związku, mimo ciężkich warunków rozwija się pomyślnie. Ilość członków stale wzrasta, co jest najlepszym dowodem żywotności organizacji, jak również zrozumienia wśród szerokich rzesz Kolegów potrzeby zjednoczenia się.

Sprawozdanie kasowe Okręgu przedstawia się następująco:

Bilans zamknięcia za rok 1934

W i n i e n

| | | |
|----------------------|-----|---------------------|
| Kasa | zł. | 358,45 |
| P. K. O. | | 921,26 |
| Dłużnicy | | 482,— |
| Stypendjum | | 2 100,— |
| | | <u>zł. 3 861,71</u> |

M a

| | | |
|--|-----|---------------------|
| Zarząd Główny | zł. | 278,99 |
| Fundusz Okręgu | | 1 329,22 |
| Fundusz stypendjalny | | 2 089,90 |
| Nadwyżka z wpływów za rok 1934 | | 163,60 |
| | | <u>zł. 3 861,71</u> |

Rachunek Wydatków i Wpływów za rok 1934.

W i n i e n

| | | |
|---------------------------------------|-----|---------------------|
| Koszty administracyjne | zł. | 1 485,51 |
| Koszty różne | | 167,52 |
| Nadwyżka wpływów za r. 1934 | | 163,60 |
| | | <u>zł. 1 816,63</u> |

M a

| | | |
|-----------------------------|-----|---------------------|
| Wpisowe i składki | zł. | 1 718,14 |
| Sekcje | | 98,49 |
| | | <u>zł. 1 816,63</u> |

W dalszym przebiegu Zebrania dokonano wyboru władz Okręgu do Zarządu, weszli: kol. kol. Pfanhauser Jerzy — jako prezes, Otwinowski Zdzisław — Vice-Prezes, (sekcja pośrednictwa pracy), Cybulski Kazimierz — skarbnik, Lipczyński Stefan — sekretarz. Członkowie: kol. kol. Dworakówna Wanda (sekcja L. O. P. P.), Szymankiewicz Stanisław (sekcja naukowo-odczytowa), Wierusz-Kowalski Jan (sekcja wycieczkowa i dochodów niestałych), Scharfenberg Eryk (sekcja pośrednictwa pracy), Ciepły Józef (zastępca sekretarza). Do Komisji Rewizyjnej kol. kol. Bobińska Jadwiga, Kaczorowski Antoni, Polaczek Marjan. Do Sądu Koleżeńskiego: kol. kol. prof. Zawadzki Józef, Missala Bonifacy, Jezierski Tadeusz.

Wśród ożywionej dyskusji na Zebraniu Walnym, jak również późniejszych Zebraniach Zarządów omówiono i ustalono pewne wskazania, co do dalszej pracy poszczególnych sekcji Związku.

Szczególną uwagę poświęcono sekcji pośrednictwa pracy, jako najważniejszej w krytycznej dobie bezrobocia.

Celem usprawnienia działalności sekcji, powiększono jej skład osobowy oraz ułożono plan pracy na rok bieżący. Z uwagi na to, że pomimo pozostawania bez pracy szeregu inżynierów chemików, przemysł chemiczny odczuwa brak specjalistów, nawiązano ściślejszy kontakt ze Związkiem Przemysłu Chemicznego R. P. oraz z szeregiem ważniejszych placówek przemysłowych, zapewniając sobie w ten sposób możliwość bezpośredniego i szybkiego zdobywania pracy dla zrzeszonych bezrobotnych inżynierów chemików. Ponieważ

posiadanie odpowiednio szczegółowej kartoteki wszystkich inżynierów chemików na terenie Okręgu ułatwiałoby w dużym stopniu pracę sekcji pośrednictwa pracy, postanowiono kontynuować zapoczątkowaną przez Zarząd Główny akcję ankietową. W tem miejscu Zarząd Główny zwraca się do wszystkich inżynierów chemików, skupionych na terenie okręgu z prośbą o skrupulatne wypełnienie otrzymanej ankiety.

Sekcja wycieczkowa i dochodów niestałych zamierza urządzić cały szereg wycieczek do nieznanych szerszemu ogółowi Kolegów Zakładów Przemysłowych, tak miejscowych jak i dalszych. Wycieczki takie przyczyniają się równocześnie do wzajemnego poznania się i zbliżenia Członków Organizacji. W odpowiednim czasie zostaną członkowie Związku powiadomieni o czasie i miejscu wycieczki przez komunikaty periodyczne.

Sekcja Naukowo-Odczytowa nawiązała między innymi kontakt z Instytutem Oświaty Pracowniczej, gdzie członkowie Związku proszeni są o wygłoszenie szeregu odczytów popularnych z dziedziny chemii życia codziennego. Poczyniono również kroki celem udostępnienia członkom Związku korzystania z biblioteki i czasopism Stowarzyszenia Techników i Instytutu Naukowej Organizacji i Kierownictwa.

Sekcja L. O. P. P. współpracuje w urzędzaniu kursów L. O. P. P., oraz uzyskała szereg stypendjów, o których przyznanie mogą się ubiegać członkowie Związku. Pierwszeństwo w uzyskaniu stypendjum mają koledzy pozostający bez pracy.

Chemiczna Wytwórnia Spółdzielcza w Warszawie

W dniu 15 kwietnia b. r. odbyło się o godz. 18.30 Walne Zgromadzenie Członków Chemicznej Spółdzielni Wytwórczej w Warszawie. Spółdzielni z odp. ogr.

Zgromadzeniu przewodniczył Prezes Spółdzielni inż. J. Pfanhauser. Po odczytaniu i zatwierdzeniu protokołu z poprzedniego Walnego Zgromadzenia. Vice-Prezes Spółdzielni inż. Z. Otwinowski zdał sprawozdanie z działalności Zarządu za okres ubiegły. Artykuły produkowane przez Spółdzielnię, jak kolodium surowe i jodowane, masa izolacyjna do eksportowanych wędlin, proszki formierskie dla metalurgii, preparaty mające zastosowanie w odlewniach oraz nowa metoda elektrolitycznego trawienia metali, wszystkie te artykuły spotkały się na rynku z bardzo życzliwym przyjęciem, a opinia odbiorców o niektórych z nich, jak np. o kolodium i masie ochronnej jest więcej niż pochlebna. Tak więc możliwości wytwórcze Spółdzielni są bardzo duże, przy zupełnie nowych metodach fabrykacji. Linją wytyczną działalności Spółdzielni jest wypieranie importu produktów zagranicznych przez produkcję podobnych artykułów w kraju.

Następnie inż. J. Pfanhauser zdał sprawozdanie z dotychczasowej działalności Rady Nadzorczej i zakomunikował Zgromadzonemu, że dzięki zrozumieniu idei Spółdzielni przez Państwowy Instytut Oświaty Pracowniczej. Spółdzielnia uzyskała pożyczkę w sumie: zł. 10 000 z dalszemi możliwościami powiększenia sumy.

Przedstawiony bilans oraz rachunek strat i zysków Spółdzielni, sporządzony na dzień 31.XII 34 r., został przez Zgromadzenie zatwierdzony a Zarząd uzyskał jednogłośnie absolutorjum wraz z oznaczeniem najwyższej sumy zobowiązań jakie Spółdzielnia może zaciągnąć do wysokości: zł. 100 000.

Na dwóch nowych członków Rady Nadzorczej zgromadzeni wybrali inż. J. Milewskiego i inż. T. Pyzla.

Po wysłuchaniu sprawozdania Władz Spółdzielni, inż.

T. Jeziński w imieniu zgromadzonych wyraził podziękowanie i złożył wyrazy uznania dla Zarządu i Rady Nadzorczej za ich owocną i pozytywną pracę dla dobra Spółdzielni.

ZE ŚWIATA GAZOWNICZEGO

1-sze plenarne posiedzenie Komisji Gazyfikacyjnej Pol. Komitetu Energet., odbyło się w dn. 30.IV r. b. W Dyrekcji Gazowni Warszawskiej.

Ustalono następujący skład osobowy Komisji: przewodniczący inż. Cz. Swierczewski, sekretarz inż. J. Malecki; sekcja gazów sztucznych: inż. E. Piwoński (przewodniczący), członkowie: inż.: J. Czaplicka, J. Doliński, Dziurzyński, Bt. Klimczak, B. Rogaf, M. Seifert; sekcja gazów ziemnych: przewodniczący — inż. S. Dażwański, — członkowie — inż.: Biluchowski, J. Gigiel, Kozicki, St. Psarski, S. Sulimirski, M. Wieleżyński; sekcja gazu koksowniczego: — przewodniczący inż. Blitek, członkowie inż.: Bojanowski, M. Chorąży, Dalbor, K. Krasnodębski, B. Roga. W pracach wszystkich sekcji biorą udział przedstawiciele: Dep. Przemysłowego Min. P. i H. — inż. J. Krzyżkiewicz, Biura Wojskowego Min. P. i H. — inż. J. Litwiński, Min. Spraw Wojsk. — inż. Rerutkiewicz, zastępca inż. Szymański. Zebrani akceptowali preliminarz budżetowy Komisji na r. b. i rozpatrzyli wytyczne przyszłych prac gazyfikacyjnych, które będą się przedewszystkiem koncentrowały w poszczególnych sekcjach.

Podkomisja Gazów Technicznych Palnych Pol. Komitetu Normalizacyjnego, odbyła posiedzenie w dn. 30 IV r. b. w Dyrekcji Gazowni Warszawskiej pod przewodnictwem prof. J. Zawadzkiego przy współudziale inżynierów: J. Czaplickiego, Cz. Kłobukowskiego, J. Konopki, E. Piwońskiego i M. Wieleżyńskiego. Podkomisja rozpatrzyła sprzeciwy, zgłoszone do zaprojektowanych zmian, ogłoszonych w Wiadomościach Polskiego Komitetu Normalizacyjnego — I.VIII.91 (Pierwotny projekt PN/P—301 został ogłoszony w 1930 r. w czasopiśmie: Gaz i Woda, Przegląd Gór.-Hutn., Przemysł Naftowy i Przemysł Chemiczny). Poprawki uzgodniono z tekstem dwóch tablic, które w ostatecznej formie zostaną ogłoszone w Wiadomościach P. K. En. Podniesiono konieczność opracowania szczegółowych wytycznych dla ważniejszych gazów przemysłowych (dystylacyjnego węglowego, mieszanego węglowo-wodnego, wodnego etc.), określających skład chemiczny, gęstość i ciepło spalania.

Jan Krzyżkiewicz.

Posiedzenia Zarządów Zrzeszenia Gazowników i Wodociągowców Polskich, i Związku Gospodarczego Gazowni i Zakładów Wodociagowych oraz Komisji Szkolnej Zrzeszenia odbyły się w dn. 29 i 30.IV b. r. w Dyrekcji Wodociągów i Kanalizacji m. st. Warszawy.

Przyjęto do wiadomości ustąpienie ze Związku emeryowanego dyr. Gazowni Warszawskiej inż. Cz. Swierczewskiego, którego miejsce zajął dr. B. Roga. Postanowiono opracować przepisy, dotyczące sieci gazociągów podziemnych, a obecnie wyłoniono Komisję Rzecznawców do tymczasowego orzecznictwa w bieżących sprawach spornych. Poruszono zagadnienie racjonalnych taryf dla gazu i wody, reprezentacji gazownictwa w Izbach Przemysłowo-Handlowych, koncesyj dla kierowników zakładów instalacyjnych, kursów dla pracowników instalacyjnych, otrzymania kredytów z Banku Gospodarstwa Krajowego na zaprowadzanie domowych instalacji etc.

Jako miejsce Zjazdu gazowników i wodociągowców zaproponowano na rok 1936 — Gniezno, a na 1937 — Warszawę, ze względu na mający się odbyć Międzynarodowy

Zjazd Techniki Sanitarnej. Postanowiono zaproponować Sekcji Przemysłowej Polskiego Towarzystwa Chemicznego urządzenie w jesieni dwóch zebrań informacyjnych, poświęconych gospodarstwu i przemysłowemu znaczeniu dystylacji paliw stałych (węgla kamiennego) i produkcji gazów ziemnych.

Jan Krzyżkiewicz.

Zastosowanie chromianów w przemyśle z punktu widzenia bezpieczeństwa pracy. *Securité* 255 (1934).

Chromiany i dwuchromiany znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym. Używa się ich przy fabrykacji zieleni i czerwieni anilinowej, farb, papierów kolorowych, kredek, barwieniu szkła, porcelany i fajansu, w garbarniach, fabrykach zapalek i materiałów wybuchowych, w przemyśle papierniczym, włókienniczym, przy przerobie tłuszczów, w przemyśle chemigraficznym i innych.

Przyczyną zatruc chromem we wszystkich wyżej wymienionych fabrykach są według Carrozzi'ego drobne kropelki roztworu lub rozproszone w postaci pyłu kryształki chromianów. Zatrucie może nastąpić wskutek wdychania zanieczyszczonego powietrza do płuc lub naskutek działania soli na błony śluzowe i skórę.

Chromiany, działając na skórę, powodują jej podrażnienie i tworzenie się ranek. Ręce robotników, którzy pracują z chromianami, pokryte są często wyrzutami i pęcherzami. Rany, spowodowane przez żrące działanie chromianów, są naogół niebolesne, okrągłe lub owalne, o średnicy od 2 do 10 mm. Chorobą, bardzo często spotykaną, są rany na błonach śluzowych i przedziurawienie przepony nosowej. Chromiany powodują również schorzenie dróg oddechowych, narządów trawienia i nerek.

Aby uniknąć zatrucia chromianami, należy wszystkie czynności, zagrażające zdrowiu, wykonywać w specjalnych oddzielnych pomieszczeniach. Lokal fabryczny i aparaty utrzymywać w czystości tak, aby nigdzie nie było rozproszonych resztek soli.

Aparaty, w których się topi chromiany i z których mogą się wydzielać trujące pary soli, powinny być zaopatrzone w specjalne, silnie działające wyciągi. Mielenie, tuczenie i mieszanie soli powinno być wykonywane, o ile możności, mechanicznie, w aparatach hermetycznie zamkniętych, przy dokładnej wentylacji i również pod okapami.

Robotników, pracujących z chromianami, należy uświadomić o groźnym im niebezpieczeństwie i środkach ostrożności, jakich winni przestrzegać.

Robotnicy powinni mieć ubranie, dające się łatwo prać, skarpetki gęste i nieprzenikliwe dla pyłu, rękawice gumowe, a dla ochrony oczu powinni nosić okulary. Aby uniknąć rozrządzenia przepony nosowej, robotnicy winni nosić w nosie zwitki waty, nasyconej wyciągiem z myrry, kwasem salicylowym lub olejem parafinowym. Do smarowania skóry zaleca się maść, sporządzoną z 3 części miękkiej parafiny i 1 części lanoliny z niewielką ilością 90%-go kwasu karbolowego. Po umyciu rąk ciepłą wodą z mydłem należy w wilgotną jeszcze skórę wcierać maść w ciągu 2 do 3 minut. Przed i po pracy należy u robotników obejrzeć ręce, aby, w razie pojawienia się podrażnienia skóry, przedsięwziąć odpowiednie środki.

Fabryki, w których pracuje się z chromianami, winny posiadać łazienki, aby pracownicy mogli się często myć. Po pracy ręce dobrze jest obmyć roztworem soli bizmutu, cynku, wapnia lub roztworem kwaśnego siarczanu sodowego.

Pracować z chromianami mogą jedynie ludzie, odporni na choroby skórne.

issp.