

Otrzymywanie kwasu azotowego z powietrza przy pomocy płomienia elektrycznego.

Przez I. Mościckiego.

Wobec, tego, że istnieją już liczne publikacje, których przedstawione są prace różnych badaczy dziedziny utleniania azotu, oraz wobec tego, że chwilę obecną jako chwilę ogromnie jeszcze silnego rozwoju uważam za nieodpowiednią dla zestawienia wciąż jeszcze licznie dokonywanych prac, ograniczam się w niniejszej publikacji do przedstawienia prawie wyłącznie moich prac na polu utleniania azotu, przypuszczając z góry, że publikacje innych badaczy są czytelnikom znane.

Łączenie się tlenu z azotem przy wyładowaniach elektrycznych znanem już jest zdawna (Cavendish, Priestley i inni). Bacniejszą jednak uwagę zwrócono na to zjawisko dopiero od roku 1898. Jest to wielką zasługą Sir Williama Crookesa, że odczytem swym nader wyczerpującym, wygłoszonym w Bristol w jesieni 1898 roku na dorocznym zjeździe British Association, którejto instytucji prezydował wówczas, skierował szereg badaczy do pracy nad otrzymywaniem kwasu azotowego z powietrza na drodze techniczno-przemysłowej, wskazawszy na problemat ten jako możliwy do rozwiązania i na ogromną doniosłość ekonomiczną takiego rozwiązania.

Sam zająłem się tą kwestyą na wiosnę 1900 roku. Wykonałem wówczas szereg prób w laboratorium, używając małych płomieni zasilanych cewką Rumkorfa z przerywaczem turbinowym. Mniej więcej miesięczna praca wraz z otrzymaną wydajnością kwasu azotowego utwierdziły mnie w przekonaniu, że zagadnienie techniczno-naukowe może być rozwiązane, zarazem jednak zorientowałem się, że nim się takim rezultatem poszczycić będzie można, należy dokonać szeregu mozolnych i długich doświadczeń, na podjęcie których pozwolić sobie wówczas nie mogłem, mając czas wypełniony zajęciami, wynikającymi z urzędu asystenta profesora Kowalskiego w laboratorium fizycznym uniwersytetu fryburskiego w Szwajcaryi. Pracę więc przerwałem, zanotowawszy jedynie niektóre obserwacje, jako to:

1) że nasycenie powietrza parą wodną, które to nasycenie osiągałem, przeprowadzając powietrze przez ogrzaną wodę, nie wpływa na zmianę wydatku kwasu azotowego;

2) że wzbogacanie powietrza tlenem w tym stosunku, by w mieszaninie gazów traktowanych były równe ilości azotu i tlenu, gwarantuje wydatek kwasu wyższy o 20% od otrzymywanego z czystego powietrza w tych samych warunkach.

Przerwa w pracy trwała cały rok. Wznowiwszy me doświadczenia po tym czasie, zastosowałem specjalny system zapalania i dzięki temu mogłem pracować z płomieniem zasilanym 3000 woltów prądu zmiennego. Prądu dostarczała maszyna o wysokiej frekwencji systemu Thury, wykonana przez eksploatujące ten patent Towarzystwo: „Cie de l'Industrie Électrique et Mécanique” w Genewie. Napięcie podnosił na 3000 woltów transformator techniczny o wydajności 1 kw. Prąd zmienny był o 5000 do 6000 okresów na sekundę.

Załączony rysunek (fig. 1) przedstawia układ elektrod wraz z elektrodą pomocniczą, która spowodowywała zapalenie płomienia. Prądu o wyższym napięciu dostarczała cewka I , której zacisk k_1 połączony był z jedną elektrodą, a drugi biegun k_2 był połączony z elektrodą pomocniczą e umieszczoną między dwiema głównymi elektrodami. Dzięki temu iskra zapalająca przeskakiwała z elektrody pomocniczej na obie elektrody główne, co zabezpieczało płomień od zgaśnięcia. Natężenie prądu w płomieniu wynosiło około 0,15 ampera. Spadek

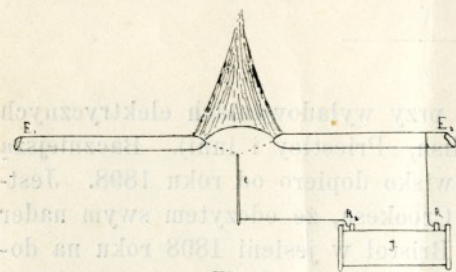


Fig. 1.

rzeczywisty napięcia na płomieniu wynosił 1400 woltów. Przez płomień o powyższej energii przeprowadzało się około 400 litrów powietrza na godzinę, przyczem wydatek kwasu azotowego wynosił 43,5 gr na 1 kilowatgodzinę.

Otrzymanie tych rezultatów spowodowało profesora Kowalskiego do podjęcia kroków w celu zapewnienia środków na dalsze prowadzenie pracy. Rezultatem tych zabiegów było powołanie do życia dn. 1 listopada 1901 roku towarzystwa udziałowego „Société Acide Nitrique à Fribourg”. Z dniem tym porzuciłem też stanowisko asystenta profesora Kowalskiego, by pracę całą oddać wyłącznie na usługi nowo powstałego Towarzystwa.

Początkowo zamierzałem rozdzielić prąd dostarczany przez duży generator o wysokiej frekwencji pomiędzy większą ilość płomieni za pomocą cewek samoindukcyjnych. Miałem poważne powody do wyciągnięcia wniosku, że prąd o wysokiej frekwencji pozwoli uzyskać wyższą wydajność kwasu azotowego. Musiałem jednak wkrótce zrezygnować z zastosowania generatorów o wysokiej frekwencji, nie tylko ze względu na wysoki koszt takich instalacji, ale i dlatego że się przekonałem, iż z produkcją takimi maszynami musiałaby się przedstawiać bardzo nieekonomicznie, jako związana z ogromnymi stratami energii w samych maszynach tego typu. Zwróciłem się więc do prób, których celem było stworzenie na drodze mechanicznej warunków podobnych do tych, jakie dawało zastosowanie wysokiej frekwencji, mianowicie na drodze mechanicznego przerywania płomieni w samym piecu. W tym celu grupa elektrod umieszczoną została radialnie na osi obracającej się w piecu. Każda z osadzonych w ten sposób elektrod przebiegała z kolei przed nieruchomo w płaszczu zewnętrznym pieca osadzonymi elektrodami, i w ten sposób powstawały wciąż płomienie, które natychmiast gasły, by znów się zapalić. Dla uniknięcia krótkich spięć umieściłem przed każdą stałą elektrodą oddzielną cewkę samoindukcyjną.

Próby wykonane z takim modelem przekonały mnie szybko, że system ten nie nadaje się do wykonania na większą skalę przemysłową z powodu dużych trudności mechanicznych. Po upływie roku dowiedziałem się też, że S. Bradley i D. Lovejoy w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej wykonali na większą skalę instalację, opartą na podobnej podstawie, której eksploatację również zmuszeni byli zarzucić.

*

*

Przystępuje obecnie do opisanie pierwszej instalacji, która po całkowitem technicznym opracowaniu przezemnie została założoną na większą skalę i była dłuższy czas w ruchu.

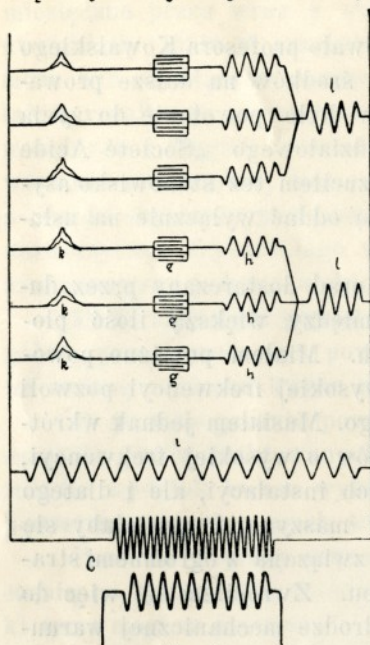


Fig. 2.

ator *g*, który przede wszystkim ograniczał natężenie prądu w danym płomieniu. Wobec tego, że płomienie, poprzedzone kondensatorami, tworzyły szeregi równoległe, w rezultacie osiągało się w płomieniach wyładowania oscylacyjne o bardzo wysokiej częstotliwości. Dla sprówdzenia tej wysokiej częstotliwości do odpowiedniej ilości okresów, mianowicie od 6000 do 10000 na sekundę, każdy płomień poprzedza-

Prąd zmienny o wysokim napięciu 50,000 woltów, a o częstotliwości zwykłej (50 okresów) został tu za pomocą kondensatorów i cewek samoindukcyjnych podług specjalnego systemu rozdzielczego (fig. 2) rozdzielony pomiędzy płomienie pojedyncze, przyczem jednocześnie otrzymywało się wysoką częstotliwość. Dzięki zastosowaniu bardzo wysokiego napięcia udało się uniknąć specjalnego urządzenia dla zapalania płomienia ¹⁾.

Widzimy na załączonym schemacie systemu rozdzielczego, jak prąd zmienny dostarczany przez generatory zostawał przetwarzany za pomocą transformatora *C* na prąd o wysokim napięciu 50,000 woltów. Każdy płomień *k* zasilany przez wspomniany transformator poprzedzony był przez kondensa-

¹⁾ Wspomniany system rozdzielczy został opatentowany we wszystkich krajach przemysłowych pod nazwą: „Elektryczny system rozdzielczy prądu dla otrzymywania związków azotowych z mieszanin gazowych“. Patent został zgłoszony i udzielony częściowo na imię Towarzystwa kwasowego; w krajach zaś, gdzie patenty udzielane bywają tylko na imię wynalazców, został udzielony na imię „Kowalski i Mościcki“. Na zasadzie porozumienia z prof. Kowalskim współpracownictwo nasze w kwestyi danego patentu ma być w ten sposób pojęte, iż myśl takiego rozwiązania ma być uważana za wspólny nasz dorobek, całkowite zaś opracowanie techniczne pochodzi odemnie. Wszelkie późniejsze patenty i prace wykonane dla udziałowego towarzystwa fryburskiego były wyłącznie moim własnym dorobkiem duchowym.

ny był nie tylko przez kondensator g ale i przez opór indukcyjny h bez rdzenia żelaznego. Doborem kondensatorów o odpowiedniej pojemności oraz oporu indukcyjnego można było nie tylko regulować natężenie prądu w płomieniach, ale i otrzymywać w nich dowolnie obraną częstotliwość, zupełnie niezależną od częstotliwości prądu dostarczonego przez generator.

Użycie dużej ilości w ten sposób równolegle połączonych szeregów wyładowań wykazało, iż w ten sposób stwarzają się warunki, przy których powstają bardzo niebezpieczne podwyższenia napięć w aparatach. Aby więc ograniczyć ilość bezpośrednio na siebie oddziaływujących szeregów wyładowań, zmienionym został układ o tyle, że każda grupa złożona z 3 szeregów wyładowań została poprzedzona przez większą cewkę samoindukcyjną wspólną l , która to dzięki swemu oporowi indukcyjnemu zamykała przejście dla prądów oscylacyjnych, przez co pojedyncze grupy stały się wzajemnie niezależnymi.

Dla skompensowania znacznego przesunięcia fazy, spowodowanego przez kondensatory, użyto dużej cewki samoindukcyjnej i włączonej równolegle do uzwojenia wysokiego napięcia transformatora C ; w ten sposób unikało się bezwartowego obciążenia zarówno transformatora jak i generatora.

Urządzenie powyższe wymagało dużej ilości kondensatorów elektrycznych, wytrzymujących wysokie napięcia. Takie aparaty techniczne nie istniały, zmuszony więc byłem zająć się przede wszystkim zbadaniem tej dziedziny elektrycznej. Doprowadziło mnie to po zmu-
dnej pracy do bardzo szczęśliwego rozwiązania zagadnienia kondensatorów na wysokie napięcia¹⁾. Wkrótce powstała fabryka²⁾, która zajęła się produkcją kondensatorów według moich patentów.

Opisany powyżej system elektryczny wszedł w skład instalacji o sile 25 kilowatów, która dłuższy czas była czynna we Fryburgu. Instalacja ta posłużyła popierwsze dla ustalenia formy i wymiarów poszczególnych aparatów części elektrycznej przyszłej fabryki; podługie przestudyowano na niej, posiłkując się równoległymi pracami laboratoryjnymi, całą chemiczną stronę urządzeń fabrycznych na większą skalę.

¹⁾ Patrz Roczniki Akademii Umiejętności w Krakowie — styczeń 1904; „Elektrotechnische Zeitschrift“, Berlin, z roku 1904, zeszyty 25 i 26: „Ueber Hochspannungskondensatoren“, przez I. Mościckiego.

²⁾ Fabrique Suisse de Condensateurs électriques, J. de Modzelewski & Cie, Fribourg (Suisse); później towarzystwo akcyjne „Société Générale des Condensateurs Électriques“ à Fribourg (Suisse).

48 33

Notuję tu niektóre spostrzeżenia z tego okresu pracy:

1) Zamiana tlenków azotu NO na dwutlenki azotu NO_2 , czyli dalsze utlenianie produktu, opuszczającego płomień, wymaga stosunkowo długiego czasu.

2) Istnieje możliwość absorbowania nawet bardzo rozcieńczonych gazów przy odpowiednim urządzeniu wież absorbcyjnych.

3) Stosując jako płyn, absorbujący gazy, wodę gorącą o 60°C , można otrzymać w wieżach kwas azotowy 60%-wy bez domieszki kwasu azotawego.

4) Domieszka 5% gazu piorunującego do powietrza traktowanego w piecu zwiększa wydajność kwasu azotowego o 20%.

Jesienią roku 1903 przedsięwzięto budowę stukonnej fabryczki w Vevey nad jeziorem genewskim. Opiszę tu jej urządzenia bardziej wyczerpująco.



Fig. 3.

Transformator na energię 75 kilowatów transformował prąd zmienny o napięciu 3600 woltów i o 50 okresach na prąd o napięciu 50,000 woltów. Piec z płomieniami elektrycznymi tworzyła okrągła wieża żelazna o wysokości 4600 mm. i średnicy 1500 mm. W środku tej wieży przechodziła oś aluminiowa dobrze izolowana. Służyła ona za

wspólną elektrodę dla wszystkich płomieni, gdyż na niej w pewnych odstępach umieszczone były pierścienie, na których obwodzie zewnętrzny radialnie rozmieszczone były poszczególne elektrody również aluminiowe. Ugrupowanie elektrod było tego rodzaju, by wewnątrz wieży wyładowań możliwie wypełnionem było płomieniami.

W zewnętrznym płaszczu wieży, naprzeciw sterzących z osi aluminiowej elektrod — umieszczone były w podwójnej porcelanowej izolacji elektrody również aluminiowe, z których każda była połączona z jednym z przewodników transformatora za pomocą szeregu kondensatorów i samoindukcji. Odległość między elektrodami płomieni wynosiła 10 cm. Powietrze do wieży spalań wprowadzało się z podspodu; produkty spalań zaś odprowadzane były z górnej części wieży rurami kamionkowymi do wież absorbcyjnych.

Jeden biegun transformatora połączony był ze wspólną środkową elektrodą; drugi zaś prowadził do poszczególnych szeregów rozdzielczych, rozmieszczonych radialnie naokoło wieży. Na fig. 3 mamy pośrodku piec i kondensatory wraz z cewkami samoindukcyjnymi umieszczone radialnie na statywach drewnianych. Każdy szereg rozdzielczy składał się z cewki samoindukcyjnej bez żelaza, odpowiednio nawiniętej i izolowanej dla wysokiego napięcia 50,000 woltów i z 6 kondensatorów względem siebie i względem tej cewki w szereg spiętych. Ostatnie kondensatory w tych szeregach były połączone z poszczególnymi izolowanymi elektrodami. Wielkość samoindukcji w każdym szeregu wynosiła 0,12—0,15 henry, pojemność zaś każdego kondensatora wynosiła 0,02 mikrofarada; szereg zaś złożony z 6 kondensatorów—0,0033 mikrofarada.

Zasilanie każdego z szeregów rozdzielczych prądem wymagało przy 50,000 woltów i 50 okresach na sekundę—0,05 amp. W płomieniu zaś natężenie prądu było znacznie większe, uwarunkowane wyładowaniami oscylacyjnymi.

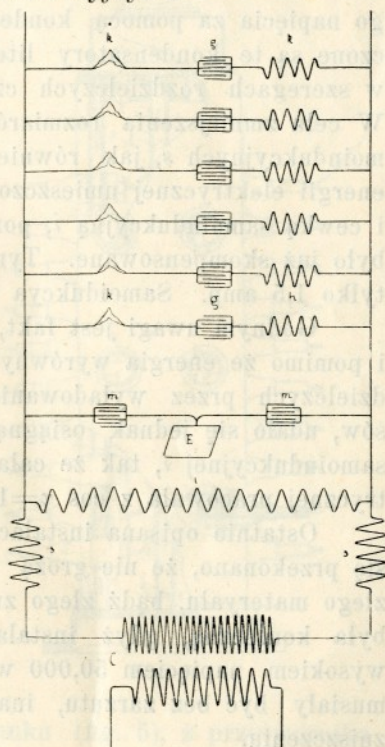


Fig. 4.

34
50

Każdy płomień zużywał zaledwie około 500 watów energii, co pociągało za sobą bardzo znaczne przesunięcie fazy ($\cos \varphi$ —około 0,2).

Dla skompensowania tego przesunięcia fazy umieszczono równolegle do transformatora pomiędzy biegunami wysokiego napięcia dużą cewkę samoindukcyjną, która przy 50,000 wolt i 50 okresach przepuszczała około 7 amp. Cewki samoindukcyjne oznaczone na schemacie (fig. 2) literą *l*, używane jeszcze w instalacji fryburskiej zastąpiono w tym wypadku dwiema większemi cewkami *s* (fig. 4); każda z tych 2 cewek była połączona z jednym z przewodników, prowadzących do zacisków wysokiego napięcia u transformatora *C*, tak że wszystkie szeregi wyładowań tworzyły tylko jedną grupę.

Zmiana ta wymagała połączenia obydwóch przewodów wysokiego napięcia za pomocą kondensatorów z ziemią (na schemacie oznaczone są te kondensatory literami *m*), inaczej bowiem tworzyły się w szeregach rozdzielczych częste szkodliwe podwyższenia napięć. W celu zmniejszenia rozmiarów i kosztów budowy dwóch cewek samoindukcyjnych *s*, jak również w celu zmniejszenia w nich strat energii elektrycznej umieszczono je dopiero między transformatorem *C* i cewką samoindukcyjną *i*, ponieważ przesunięcie fazy w tym miejscu było już skompensowane. Tym sposobem przez cewki przechodziło tylko 1,5 amp. Samoidukcja tych cewek wynosiła po 10 henry.

Godnym uwagi jest fakt, że pomimo dużego przesunięcia fazy i pomimo że energia wyrównywała się w płomieniach i szeregach rozdzielczych przez wyładowania oscylacyjne od 6000 do 10000 okresów, udało się jednak osiągnąć zupełną kompensację dzięki cewce samoindukcyjnej *i*, tak że cała instalacja odnoście do centrali elektrycznej pracowała z $\cos \varphi=1$.

Ostatnio opisana instalacja została dokładnie wypróbowana, aż się przekonano, że nie grożą żadne przerwy w pracy bądź wskutek złego materiału, bądź złego zmontowania aparatów. Ostrożność taka była konieczną, gdyż instalacja miała pracować bez przerwy pod wysokim napięciem 50,000 woltów; więc przedewszystkiem izolacje musiały być bez zarzutu, inaczej mnóstwo aparatów mogło uleść zniszczeniu.

Po kilkakrotnych parogodzinnych próbach bez przeszkód zastąpiono do prób ostatecznych, które miały obejmować dłuższe już okresy czasu. Tu się jednak okazało, że tak wykonana instalacja jeszcze wymaga pewnego zmodyfikowania, gdyż choć zresztą rzadko, jednak codziennie zdarzało się, że napięcie chwilowo podnosiło się zna-

cznie i dochodziło do 150,000 woltów. Takie zakłócenia spokojnej pracy zdarzały się specjalnie często wówczas, gdy tytułem próby podwajano energię każdego płomienia przez równoległe spięcie dwóch szeregów rozdzielczych w szereg z jednym płomieniem.

Jasnym było, że takie urządzenie dla celów przemysłowych nie wystarcza. Dopiero z powyżej opisanymi zmianami systemu rozdzielczego udało się osiągnąć zupełnie spokojne i pewne funkcjonowanie instalacji, przy którym i zmiana energii oddzielnych płomieni i powiększenie liczby płomieni nie wywoływały już więcej żadnych szkodliwych zjawisk.

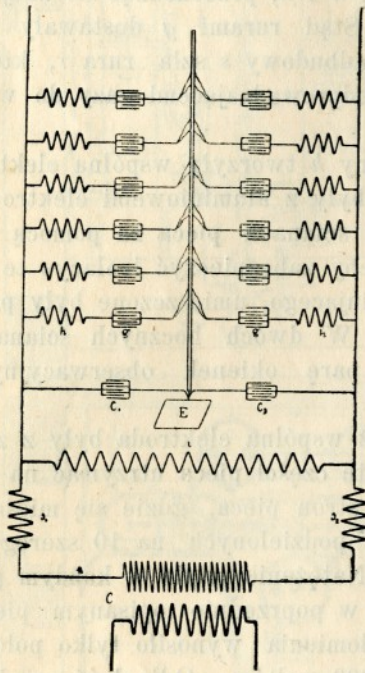


Fig. 5.

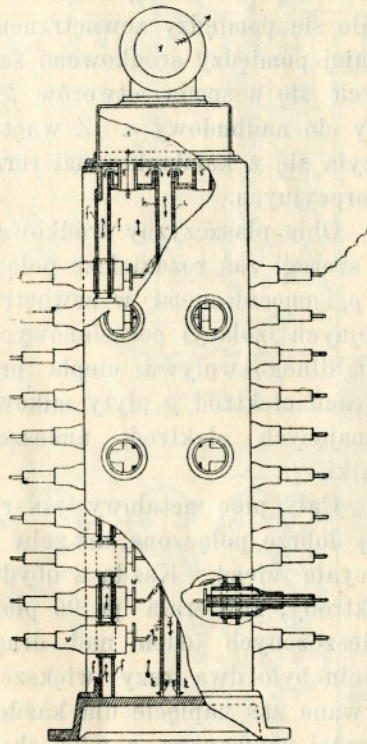


Fig. 6.

Jak widać z załączonego rysunku (fig. 5), z przetwornika *C* prąd zmienny o napięciu 50,000 woltów cewkami samoindukcyjnymi s_1 i s_2 , niedopuszczającymi powrotu prądów oscylacyjnych do transformatora, dochodził do zacisków dużej cewki samoindukcyjnej *i*, postawionej dla kompensowania przesunięcia fazy. Oba przewodniki do szeregów rozdzielczych połączone były za pomocą kondensatorów

35
52

C_1 i C_2 z ziemią. Tutaj szeregi wyładowań podzielone były na dwie grupy spięte w szereg. Każda połowa szeregów wyładowań połączona była z jednym z dwóch przewodników, a płomienie miały wszystkie jedną wspólną elektrodę, połączoną wprost z ziemią. Ponieważ tym sposobem napięcie dzieliło się na dwie grupy wyładowań z wspólną, z ziemią połączoną, elektrodą, więc izolacje obliczane były już tylko na 25000 woltów względem ziemi.

Przy konstrukcyi nowego pieca wzięto pod uwagę nie tylko nowy sposób rozmieszczania elektrod, lecz również uwzględniono ogrzewanie gazów doprowadzanych do pieca. Powietrze wchodziło (fig. 6) od spodu przez szereg otworów l w zewnętrznej ścianie pieca i podnosiło się pomiędzy zewnętrznymi podwójnymi ścianami f i f w górę, później pomiędzy środkowymi ścianami h i h , przechodząc do znajdujących się u spodu otworów k i k . Stąd rurami g dostawały się gazy do nadbudowy s . Z wnętrza nadbudowy s szła rura r , która łączyła się z kamionkowymi rurami, odprowadzającymi gazy do wież absorpcyjnych.

Obie płaszczyzny środkowej ściany h tworzyły wspólną elektrodę; szeregi zaś rozdzielcze połączone były z aluminiumi elektrodami p , umocowanymi w zewnętrznych ścianach pieca za pomocą podwójnych izolacji porcelanowych. Żeby zabezpieczyć izolacje te od zbyt silnego wpływu ciepła promieniującego, umieszczone były przy końcach elektrod p płyty mikowe w . W dwóch bocznych ścianach, niemających elektrod, umieszczono parę okienek obserwacyjnych z miki.

Cały piec metalowy jak również wspólna elektroda były z ziemią dobrze połączone, tak żeby stale te części pieca utrzymać na potencyale ziemi. Każda z obydwóch stron pieca, gdzie się mieściły elektrody, zawierała po 90 płomieni, podzielonych na 10 szeregów, umieszczonych jeden nad drugim. Natężenie prądu w każdym płomieniu było dwa razy większe, niż w poprzednio opisanym piecu, używane zaś napięcie dla każdego płomienia wynosiło tylko połowę dawniej używanego, a więc około 25000 woltów. Odległość pojedynczych elektrod od wspólnej płyty, elektrody, wynosiła 4 cm. Z każdym płomieniem spięty był kondensator o 0,01 mikrofadora i cewka samoundukcyjna 0,03 henry. Próby przy tem nowem urządzeniu wydały pod względem technicznego wykonania powyższego zadania zupełnie zadawalniające rezultaty.

* * *

Przystępuję teraz do krótkiego opisu instalacji chemicznych wykonanych w Vevey, a które przedstawia rysunek 7-my. Później dopiero przejdę do krytyki systemu elektrycznego, świeżo opisanego.

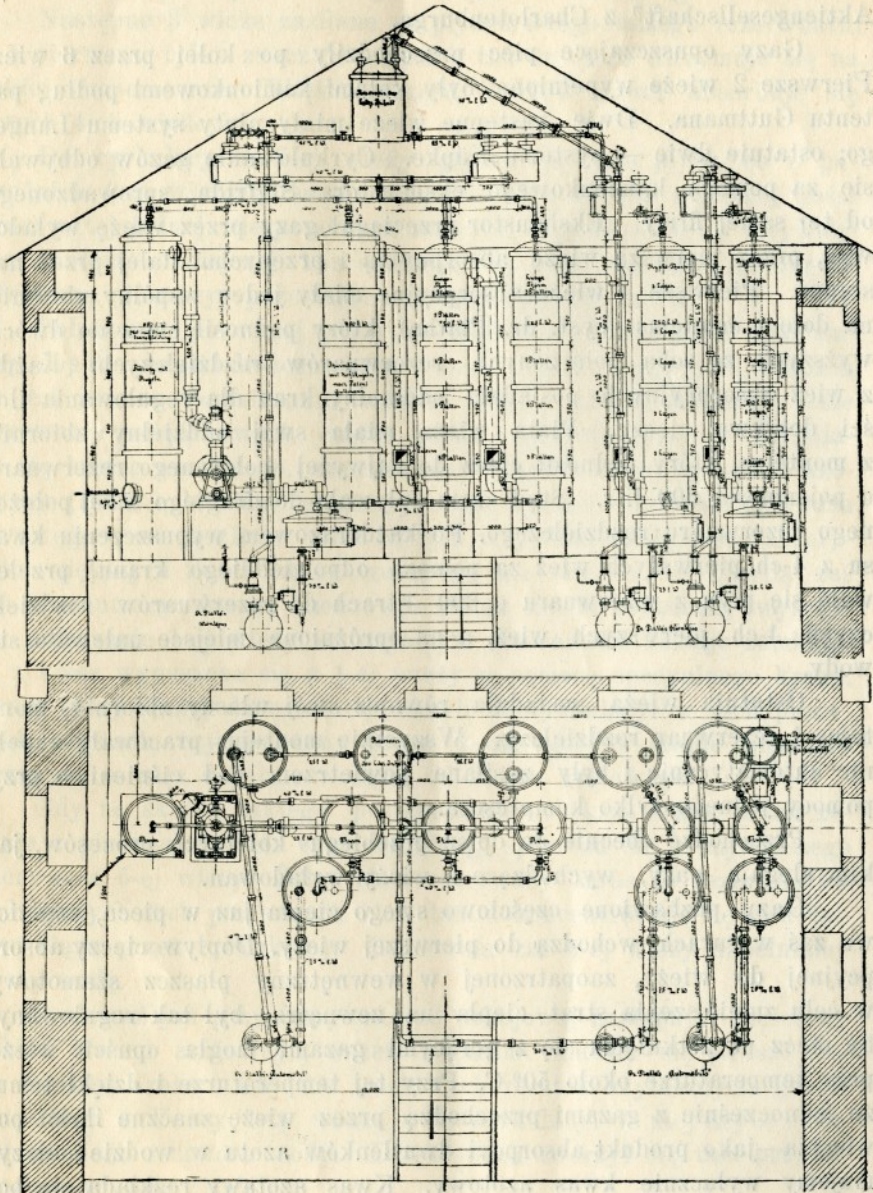


Fig. 7.

36
54

Instalacja absorbcyjna w Vevey była powtórzeniem poprzedniej instalacji fryburskiej tylko na większą skalę i z drobnymi zmianami. Materiał użyty we Fryburgu został tu ponownie użyty. Cały materiał kamionkowy dostarczyła firma: „Vereinigte Tonwarenwerke Aktiengesellschaft” z Charlottenburga.

Gazy opuszczające piec przechodziły po kolei przez 6 wież. Pierwsze 2 wieże wypełnione były kulami kamionkowymi podług patentu Guttmana. Dwie następne wieże miały płyty systemu Lungego; ostatnie dwie — systemu Kúpke. Cyrkulowanie gazów odbywało się za pomocą kamionkowego ekshaustora Sigfrida, sprowadzonego od tej samej firmy. Ekshaustor przeciągał gazy przez wieżę wyładowań, przez pierwszą wieżę absorpcyjną i przepychał dalej przez następne. Pierwsze 4 wieże absorpcyjne miały jeden wspólny zbiornik na dole i montejus (syst. dr. Platha), który podnosił ciecz do dwóch wyższych, ze sobą połączonych, rezerwuarów rozdzielczych. Każda z wież absorpcyjnych posiadała oddzielny kran dla regulowania ilości dopływu cieczy. Piąta wieża miała swój oddzielny zbiornik z montejus, który podnosił ciecz do najwyżej położonego rezerwuaru o pojemności 600 litr. Stąd ciecz spływała do drugiego niżej położonego rezerwuaru rozdzielczego. Po każdorazowym wypuszczeniu kwasu z 4-ch pierwszych wież za pomocą odpowiedniego kranu, przelewało się płyn z rezerwuaru o 600 litrach do rezerwuarów rozdzielczych 4-ch pierwszych wież, a na opróżnione miejsce nalewało się wody.

Ostatnia wieża posiadała również swój własny zbiornik, montejus i rezerwuar rozdzielczy. Wszystkie montejus pracowały zupełnie automatycznie i były zasilane powietrzem pod ciśnieniem przy pomocy jednego tylko kompresora.

Przechodzę obecnie do opisu przebiegu kolejnych procesów, jakim ulegają gazy, wychodzące z wieży wyładowań.

Gazy pozbawione częściowo swego ciepła już w piecu, częściowo zaś w rurach, wchodzi do pierwszej wieży. Dopływ cieczy absorpcyjnej do wieży, zaopatrzonej w wewnętrzny płaszcz szamotowy w celu zmniejszenia strat ciepła na zewnątrz, był tak regulowany, by ciecz po zetknięciu się z gorącymi gazami mogła opuścić wieżę przy temperaturze około 50° C. Przy tej temperaturze i dzięki temu, że jednocześnie z gazami przechodzą przez wieżę znaczne ilości powietrza—jako produkt absorpcji dwutlenków azotu w wodzie—otrzymujemy wyłącznie kwas azotowy. Kwas azotawy rozkłada się bowiem natychmiast napowrót, a ulatniające się tlenki azotu oksydują

się w dalszym ciągu tlenem powietrza do NO_2 , by następnie razem z niezaabsorbowanymi w pierwszej wieży dwutlenkami azotu przejść do następnych wież z zimnym płynem i tam już zostać zaabsorbowanymi w postaci kwasu azotowego i częściowo azotawego.

Następne 3 wieże zasilane są płynem z tego samego rezerwuaru, co i pierwsza, tylko znacznie obficie, tak że ciecz utrzymuje się na niskiej temperaturze. Większa część tlenków azotu absorbuje się w tych 4-ch wieżach.

Do cyrkulacji w 5-ej wieży używa się tyle płynu, co w poprzednich 4-ch wieżach razem wziętych. Użycie tak znacznej ilości płynu w tej jednej wieży pociąga za sobą otrzymywanie w niej kwasu o znacznie mniejszej koncentracji, co zato pozwala na bardzo energiczną absorpcję pozostałych resztek tlenków azotu.

Połączenie pierwszej wieży ze wspólnym zbiornikiem utrzymujemy dopóty, dopóki koncentracja kwasu w pierwszych 4-ch wieżach nie jest jeszcze dostatecznie wysoka. Tem samym osiągamy stałe ogrzewanie wciąż nowych części płynu i, powodując stałe rozkładanie się kwasu azotawego, umożliwiamy wytwarzanie się kwasu azotowego (HNO_3); bowiem osiągnięcie coraz wyższej koncentracji kwasu azotowego jest możliwe tylko w tym wypadku, kiedy ciecz absorpcyjna większych ilości kwasu azotawego nie zawiera. Z chwilą zaś gdy koncentracja kwasu azotowego zbliża się do pożądanej wysokości, połączenie 1-ej wieży ze wspólnym zbiornikiem zostaje zamknięte, a kwas wypuszcza się z 1-ej wieży za pomocą specjalnego kranu. Kwas, który służył do ostatniej chwili do cyrkulacji w 4-ch pierwszych wieżach, wypuszczamy przez 1-szą wieżę w stanie znacznie ogrzanym, a więc zupełnie wolnym od kwasu azotawego.

Gdy na skutek takiego postępowania większa część płynu zostanie z pierwszych 4-ch wież usunięta, spuszcza się z najwyższego rezerwuara 5-ej wieży słabo skoncentrowany kwas do rezerwuarów rozdzielczych 4-ch pierwszych wież; tam dokoncentrowuje się on w dalszym ciągu przez cyrkulację. Rezerwuar zaś 5-ej wieży napełniamy czystą wodą.

Ponieważ już przy temperaturze pokojowej następuje częściowy rozkład kwasu azotawego, razem z gazami ulatnia się zawsze trochę tlenków azotu. Aby nie tracić tych resztek użytecznych gazów postawiono w Vevey 6-tą wieżę, a do cyrkulacji w niej użyto skoncentrowanego roztworu sody. Dzięki temu tworzył się tam przeważnie azotyn sodu (NaNO_2).

Przeznaczeniem oznaczonej na rysunku wieży 7-ej, rozmiarami swemi znacznie mniejszej od poprzednich, a wypełnionej kamionkowemi kulami, było zatrzymywanie wszystkich porwanych przez powietrze pęcherzyków płynu; z tej racji nie cyrkulował w niej żaden płyn. Po przejściu przez tę wieżę gazy uchodziły już w powietrze.

* * *

Powracając do już opisanej strony elektrycznej instalacji w Vevey, zmuszony jestem do podania tu w krótkości powodów, które mię skłoniły do zaniechania dalszej pracy w tym kierunku, który stworzył system zastosowany w Vevey.

W pierwszym rzędzie okazało się, że koszta instalacji opartej na tym systemie są bardzo znaczne. Zniżenie kosztów aparatów próbowałem osiągnąć przez zmniejszenie ilości płomieni elektrycznych zwiększając w tym celu energię oddzielnych płomieni. Rezultaty tej próby wykazały jednak, iż ze zwiększeniem energii w płomieniu zmniejsza się zarazem i wydajność. Również przesunięcie fazy, już i tak znaczne, podnosiło się silnie przy zwiększeniu natężenia prądu w płomieniu; a okoliczność ta ze swej strony zwiększała koszta kompensacji przesunięcia fazy. Poza tem prace Muthmanna i Hofera ¹⁾, a później Nernsta ²⁾ wyjaśniły już wówczas, iż utlenianie azotu jest czysto termiczną reakcją; nie było więc nadal specjalnych powodów stosowania wysokiej frekwencji.

Z drugiej strony dowiedziałem się ze sprawozdania z odczytu Sigfrida Edströma, ogłoszonego w St. Louis w 1904 r., iż Birke-land i Eyde mieli otrzymywać w swych instalacjach wydajność 900 kg. kwasu na kilowatrok, i dane te uważałem za ścisłe. Dopiero znacznie później wyszło na jaw, że podana wydajność jest ogromnie przesadzona.

* * *

Wyżej podane powody skłoniły mnie do podjęcia nowych opracowań części elektrycznej instalacji na nowych zupełnie zasadach, przyczem pracą moją pokierowały następujące rozważania.

Po dowiedzeniu przez Nernsta w wyżej już wzmiankowanej pracy, że szybkość reakcji przy wysokich temperaturach płomienia elek-

¹⁾ Chem. Ber. 36, str. 433—463, 1903. ²⁾ Gött. Nachr. 1904, zeszyt 4.

trycznego jest bardzo wielka, stało się dla mnie rzeczą jasną, że przy zastosowaniu płomienia palącego się spokojnie w takim miejscu, gdzie szybkość przepływających gazów jest bardzo mała, gazy, poddane reakcyi, pozostają zbyt długo w sferze płomienia, że więc po osiągnięciu równowagi reakcyjnej, odpowiadającej danej temperaturze, dalej następuje tylko bezużyteczna strata energii przez promieniowanie ciepła. Te same rozważania wyjaśniły mi różnicę wydajności przy płomieniach o różnej frekwencji, — różnicę, którą skonstatowałem, porównywując rezultaty otrzymane przezemnie z danymi Mac Dougalla i Howlesa.

Mac Dougall i Howles, pracując z prądem zmiennym o 60 okresach na sekundę, otrzymali 33,6 gr HNO_3 na 1 kw. godzinę; podczas gdy ja przy użyciu tej samej energii w płomieniu, jakiej używali oni, i pracując z maszyną wysokiej frekwencji Thuryego, dającą prąd zmienny o 5000 do 6000 okresów, otrzymałem 43,5 gr HNO_3 na 1 kw. godzinę. Wyższa ta otrzymana przezemnie wydajność, była skutkiem tego, że szybkie gaszenie i zapalenie płomienia sprzyja częstemu odnawianiu się gazu w sferze płomienia¹⁾.

Również tem samem dają się częściowo objaśnić przyczyny zmniejszania się wydajności przy zwiększaniu energii w spokojnie palącym się płomieniu: o ile bowiem płomień jest szerszy, gazy wchodzące w sferę płomienia dłużej pozostają w niej.

Kierując się powyższemi rozważaniami, przystąpiłem po budowy pieca elektrycznego i starałem się osiągnąć taką konstrukcyę, by płomień o większej energii palił się w możliwie zwężonym przecięciu kanału pieca elektrycznego, a tem samem gazy przechodziły przez płomień możliwie szybko.

Dla zbadania zachowania się płomienia w podobnych warunkach — zrobiłem następujące doświadczenie. W odległości 5 cm poziomo umieściłem dwie elektrody miedziane. Trochę niżej, w równych odstępach od końców elektrod, ustawiłem zwyczajny palnik gazowy, dający płomień o kształcie rybiego ogona tak, że płomień dotykał obydwóch końców elektrod. Płomień ten zapalał i utrzymywał płomień elektryczny pomiędzy elektrodami już przy 4500 woltach i 50

¹⁾ Początkowo tłómaczyłem sobie większą wydajność, otrzymywaną przy wysokiej frekwencji, samą szybkością zmiany pola elektrycznego - analogicznie do tego, co ma miejsce przy tworzeniu się ozonu.

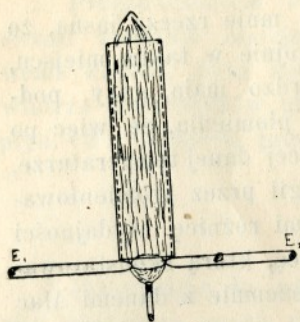


Fig. 8.

wem silnego przeciągu w kominie. W dolnej połowie kanału w pobliżu elektrod płomień świecił bardzo jasno; w górnej części zaczął stopniowo siłą świetlną i stawał się podobnym do mocno kopącego płomienia, np. płomienia palącej się terpentyny.

Ze względu na szklany komin płomień ten zapalałem tylko na krótko, by uniknąć pęknięcia ścianek kominu wskutek szybkiego ogrzewania się. Natężenie prądu w płomieniu wynosiło około 4-ch amperów. Dla wykonania pomiarów wydajności z takim płomieniem zbudowałem piec. Metalowa komora w formie niskiego cylindra służyła za podstawę pieca. Z dna tej komory wystawały przez dwa izolatory wygięte elektrody *e* (rys. 9). Pośrodku między dwiema elektrodami ustawiona była rura *v*, którą za pomocą wentylatora wprowadzało się do komory powietrze. Rurka do płomienia gazowego wchodziła przez boczną ścianę cylindra. W górnej ścianie komory zrobiony był większy otwór, w który wstawiono ogniotrwały cylinder z wypalanej gliny o 8 cm średnicy. Ponieważ przygotowanie czworograniastej rury odpowiednich rozmiarów wymagało zbyt wiele czasu, więc zamiast takiej, jako kominu użyłem gotowej rury okrągłej. Przedłużenie kominu stanowiły rury żelazne, które wyprowadzały gazy ponad dach laboratorium. Gazy potrzebne do analizy odbierano w pewnej wysokości nad płomieniem za pomocą rurki porcelanowej *p*. Energia w płomieniu mierzona watmetrem wynosiła 6 kw. Wydajność okazała się niższą, niż się spodziewano, wynosiła bowiem 40 gr. na kw. godzinę.

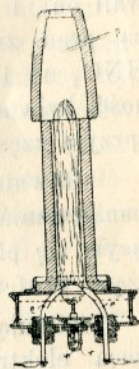


Fig. 9.

Rezultaty te dowiodły z jednej strony, iż rozumowanie moje poprzednie było słuszne, nigdy bowiem jeszcze przy tak dużej energii, skoncentrowanej w spokojnie palącym się płomieniu, takich rezultatów nie otrzymano; z drugiej strony wydajność okazała się jeszcze niedostatecznie wysoką, co kazało wnioskować o istnieniu jakiegoś innego czynnika, wpływającego na wydajność.

Przy obserwowaniu płomienia w szklanym kominie można już gołym okiem odróżnić oddzielne strefy płomienia o różnych temperaturach, jak to opisują w powyżej już cytowanych pracach Muthmann i Hofer. Otóż Nernst we wspomnianej również powyżej pracy dowiódł eksperymentalnie i teoretycznie, że z podwyższeniem temperatury rośnie znacznie nie tylko szybkość reakcji samej, ale i procentowość tlenu azotu w chwili równowagi reakcji staje się znacznie wyższą. Wobec tego nasuwał się wniosek, że w dolnej części płomienia o najwyższej temperaturze powstaje odpowiadająca temperaturze tej równowaga z dużym zasobem tlenków azotu, które później dopiero przy przechodzeniu przez chłodniejszą część płomienia rozkładają się, gazy tracą więc w ten sposób pewną część procentową pierwotnego swego zasobu tlenków azotu, ponieważ powstaje w nich nowa równowaga, odpowiadająca niższej temperaturze ¹⁾.

Tu oceniłem należycie ważność użycia pola magnetycznego w związku z płomieniem elektrycznym. Metodę tę zastosowali w praktyce Birkeland i Eyde.

Ważność takiego postępowania polega na tem, że pod wpływem linii magnetycznych tylko te części płomienia wprowadzone zostają w szybki ruch, przez które przechodzi prąd; zaś części o niższej temperaturze zanikają zupełnie na skutek szybkiego w tym wypadku ochładzania się. Jakkolwiek nie można przypuścić, by w płomieniu Birkelanda i Eydego we wszystkich jego częściach panowała jedna i ta sama temperatura, to jednak nie ma już tych znacznych różnic między poszczególnymi częściami płomienia, jakie panują w spokojnie palącym się płomieniu.

Rozwijając dalej powyższe myśli, przedsięwziąłem konstrukcję pieca, w którym z jednej strony płomień, znajdując się pod wpływem pola magnetycznego, miał się składać z tych tylko stref, które prąd elektryczny prowadzą bez wyżej omawianych stref płomienia o niż-

¹⁾ Przypuszczenie to okazało się później słusznem, dzięki eksperymentom Brodego, opublikowanym w roku 1935 pod tytułem: „Ueber die Oxydation des Stickstoffes in der Hochspannungsflamme“.

szej temperaturze; z drugiej strony piec ten musiał mieć kanał spalań o małym przekroju, a to w tym celu, by gazy z możliwie wielką szybkością mogły przechodzić przez płomień. W piecu tym pomieszczone były (patrz rys. 10) miedziane elektrody, wygięte w formie lit. *U*, zrobione z grubych rur. Obie elektrody wprowadzone były przez odpowiednie izolacje do komory, służącej za podstawę pieca. Wentylator włączał do komory powietrze, skąd wchodziło ono do wnętrza elektrod, by stamtąd przez dużą ilość małych, odpowiednio rozmieszczonych otworów, dostawać się w kierunku dogodnym w sferę płomienia. Prąd zmienny o 4500 woltów i 50 okresach na sekundę doprowadzany był do elektrod izolowanymi przewodami, umieszczonymi w komorze dolnej. Obie elektrody *e* długości 20 cm. ustawione były poziomo i równoległe do

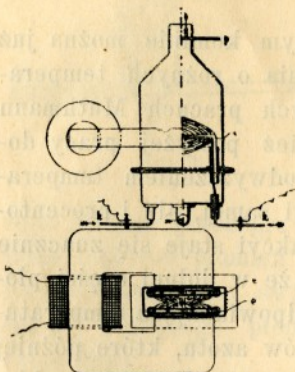


Fig. 10.

siebie w odległości 4 cm. Dwa małe płomyki gazowe, zasilane za pomocą małych miedzianych rurek *k* paliły się poziomo i stykały się swojemi powierzchniami wskutek tego, że otworki dla gazu w środku każdej elektrody znajdowały się niemal naprzeciwko siebie. Świecąca się linia zetknięcia obu płomyków umożliwia przy każdorazowej zmianie kierunku prądu zapalenie płomienia elektrycznego w tem miejscu. Użycie tych, naprzeciw siebie palących się płomyków koniecznym było z tego względu, iż tylko świecąca część płomienia dostatecznie ułatwia zapalenie się płomienia elektrycznego. Czworoboczny płaszcz z blachy miedzianej 10 cm szerokiej, 28 cm długiej i 40 cm wysokiej przymocowany był do górnej ściany komory dolnej, obejmując w ten sposób elektrody i płomień. W bocznej ścianie wstawione było okno obserwacyjne z miki.

Z górnej części tego kominu odciągano przez rurkę porcelanową *p* pewną część gazów, przeznaczonych do analizy, resztę zaś wypuszczano kominem w powietrze.

Oba bieguny dużego elektromagnesu dotykały płaszcza pieca w ten sposób, że powierzchnie biegunowe znajdowały się na jednej wysokości z elektrodami i były im równoległe. Linie sił magnetycznych przebiegały poziomo z jednego bieguna do drugiego, przecinając kolejno obie elektrody pod kątem prostym.

Jak już zaznaczyłem wyżej, płomień elektryczny przy pomocy płomyków gazowych zapalał się w środku między elektrodami i prostopadle do nich. Pod wpływem linii sił magnetycznych poruszała się jedna podstawa płomienia po jednej elektrodzie od środka elektrody do jej krańca, gdy równocześnie druga podstawa płomienia posuwała się tak samo po drugiej elektrodzie w kierunku wprost przeciwnym. Płomień, łączący obie podstawy, tworzył tem samem łuk, który pod wpływem magnetycznych linii sił coraz bardziej się wyginał. Przy zwrocie prądu płomień wykonywał ruch w kierunku odwrotnym z wygięciem łuku płomienia ku górze, lub w tym samym kierunku z wygięciem płomienia ku dołowi; dla oka wskutek tego płomień przedstawiał się w formie zbliżonej do elipsoidu. Właściwie należało się spodziewać, że płomień będzie się wytwarzał tylko ku górze, to jest ponad elektrodami, ponieważ ruch gazów ku górze sprzyjał temu. Nieoczekiwane wytwarzanie się płomienia ku dołowi daje się jednak objaśnić w następujący sposób. Gdyby płomień powstawał zawsze zupełnie równoległe do linii sił, to pod wpływem ciągu powietrza zwracałby się zawsze ku górze. Jeśli jednak płomień powstaje w położeniu skośnem do linii sił magnetycznych, to ruch jego i położenie stają się zależnymi jedynie od jego kierunku względem linii sił w chwili zapalania się i od kierunku prądu.

Piec ten został puszczoney w ruch w początkach roku 1905 w celu uskutecznienia pomiarów. Po kwadransie jednak musiała próba, niestety, zostać przerwana, ponieważ, wskutek nadmiernego rozgrzewania się elektrod, płomień zabarwił się całkowicie parami tlenków miedzi. Wobec tego, że chłodzenie elektrod samem powietrzem okazało się niedostatecznem, postanowiłem skonstruować nowy piec, zaopatrzoney w energiczniejsze chłodzenie.

Przy opracowaniu tego ulepszenia wpadłem na zupełnie nowy pomysł, którego doniosłość oceniłem natychmiast. Zamiast więc ulepszać ostatnio opisany model pieca, wziąłem się natychmiast do opracowywania pieca, opartego na zupełnie nowej zasadzie ¹⁾.

Konstrukcja nowego pieca, a specjalnie wytworzenie w nim płomienia opiera się na znanem zjawisku, zastosowanem zupełnie analogicznie, jak to ma miejsce w motorze elektrycznym, mianowicie, że ruchomy przewodnik, prowadzący prąd, znajdując się w polu magnetycznem, dąży do poruszania się w kierunku prostopadłym do linii sił magne-

¹⁾ Patenty zgłoszone zostały we wszystkich krajach przemysłowych.

40

62

tycznych. Tyle tylko, że w motorze poruszają się nawinięcia twornika, gdy tu porusza się sam płomień, przez który przepływa prąd.

Wskutek tego, że oś wału twornika w motorze obraca się w stałych łożyskach, każdy punkt twornika musi zakreślać drogę kołową zamkniętą w sobie. Również i wszystkie punkty płomienia zmuszone są zakreślać koła zamknięte w sobie, ponieważ wobec pierścieniowej formy elektrod końcowe punkty płomienia zmuszone są do poruszania się po obwodzie zamkniętych pierścieni.

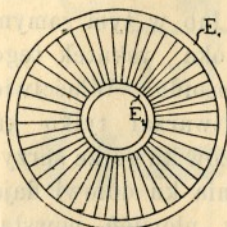


Fig 11.

Załączony rysunek 11-ty przedstawia zasadnicze położenie wzajemne elektrod E_1 i E_2 . Płomień elektryczny, który wytwarza się pomiędzy środkową elektrodą cylindryczną E_2 i otaczającą ją pierścieniową elektrodą E_1 , zostaje pod wpływem silnego pola magnetycznego, którego linie sił przebiegają prostopadle do płaszczyzny koła, a więc równoległe do osi elektrod, wprowadzony w ruch obrotowy, przyczem jeden koniec płomienia opisuje koło na obwodzie elektrody wewnętrznej, gdy drugi koniec porusza się po wewnętrznym obwodzie pierścieniowej elektrody zewnętrznej.

Wskutek szybkiej rotacji płomienia przedstawia się on oku naszemu jako świetlna tarcza ograniczona zewnętrzną elektrodą.

Jeśli mamy pole magnetyczne o biegnach stałych, to kierunek ruchu obrotowego płomienia zależy tylko od kierunku prądu w nim, a więc przy płomieniu, otrzymanym przy pomocy prądu zmiennego, kierunek obrotu zmienia się przy każdej zmianie tegoż—przeciwnie przy płomieniu, otrzymanym przy pomocy prądu stałego, kierunek obrotu płomienia nie ulega zmianie. Szybkość obrotu zależy od siły pola magnetycznego i od intensywności prądu, przepływającego przez płomień. Szybkość ta daje się więc regulować.

Przechodzę obecnie do opisanja wykonanej konstrukcyi pieca tego systemu, który okazał się przy dłuższem użyciu w zupełności dobrym i dostosowanym do wymagań.

W nowym piecu, rysunek 12-ty, elektrodę zewnętrzną stanowi długi cylinder miedziany a o grubych ściankach i średnicy wewnętrznej 15 cm. Elektroda wewnętrzna b ma 6 cent. średnicy zewnętrznej, jest również cylindrem miedzianym, wytoczonym wewnątrz w celu chłodzenia tej elektrody. Elektroda wewnętrzna umocowana jest szczelnie w izolatorze c , który ze swej strony umieszczonym jest w górnej pokrywie d dużego cylindra a . Dolnem swem zakończe-

niem sięga wewnętrzna elektroda do połowy zewnętrznej elektrody cylindrycznej, ustawionej pionowo. Wspomniana już górna pokrywa metalowa, która służy do umocowania izolowanej elektrody wewnętrznej, spełnia zarazem funkcję komory rozdzielczej dla gazów idących do pieca. Gazy doprowadzane są do komory rurą *e*. W dnie tej komory wyciętym jest wazki pierścieni *f* koncentrycznie do osi elektrod. Przez tę szczelinę gazy, równomiernie rozprowadzone, wchodzi do pieca, przepływają przestrzeń wolną pomiędzy elektrodami, przecinają płaszczyznę rotacji płomienia, wchodząc częściowo w kontakt z płomieniem, i wreszcie opuszczają piec ogniotrwałą rurą kamionkową *g*, stanowiącą przedłużenie cylindrycznej elektrody zewnętrznej. Cylinder miedziany, stanowiący zewnętrzną elektrodę *a*, przechodzi przez środek dna cylindrycznego rezerwuaru blaszanego o średnicy 80 cm, w którym to dnie szczelnie jest umocowany.

Szpula magnetyczna *h*, wytwarzająca pole, znajduje się wewnątrz dopiero co wspomnianego blaszanego rezerwuaru; jest ona swobodnie ustawiona na izolatorach w taki sposób, by oś jej dokładnie wypadła w tem samym miejscu, co oś pieca. Płomień elektryczny obraca się w płaszczyźnie poziomej, znajdującej się w samym środku szpuli; linie sił magnetycznych, jako też kierunek przepływu gazów są do niej prostopadłe. Płaszczyzna ta znajduje się akurat na tej wysokości, gdzie kończy się elektroda wewnętrzna. Płomień bowiem, powstający cokolwiek wyżej, zostaje zepchnięty aż do tego miejsca wskutek parcia szybko przez wazki kanał przechodzących gazów i, utrzymując się w tej płaszczyźnie, wypełnia niejako całkowicie przekrój pieca.

Elektroda zewnętrzna i szpula magnetyczna są chłodzone olejem, który wypełnia blaszany rezerwuar aż po górną przykrywę pieca. Sam zaś olej chłodzony jest znów przez wężownicę *i*, umieszczoną ponad szpulą magnetyczną, w którym stale cyrkuluje woda.

Elektroda wewnętrzna chłodzona jest za pomocą cyrkulacji wody.

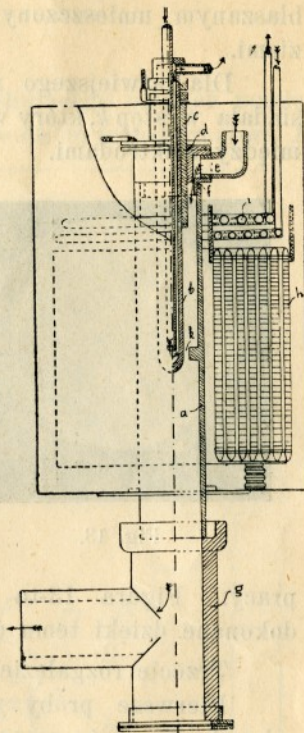


Fig. 12.

41
64

Wentylator firmy Jaeger & Co. z Lipska tłoczył powietrze do komory rozdzielczej pieca. Sam piec z otaczającym go rezerwuarem blaszanym umieszczony był na podstawie drewnianej, izolowanej od ziemi.

Dla łatwiejszego zapalenia płomienia elektroda zewnętrzna posiadała występ *k*, który w tym miejscu dostatecznie zmniejszał przestrzeń między elektrodami.

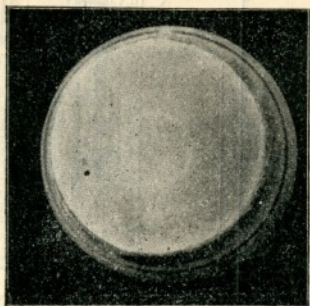


Fig. 13.

Ponieważ było ogromnie pożądanie obserwowanie płomienia przez cały czas jego pracy, zastosowałem następujące urządzenie. Rurę kamionkową, będącą przedłużeniem zewnętrznej elektrody, wzięłem o formacie *T*. Rozgałęzienie dolne tej rury, stanowiące bezpośrednie przedłużenie pieca, zamknąłem okienkiem z miki. Pod tem okienkiem umieszczono pod kątem lustro, i w ten sposób można w niem było obserwować z odległości płomień przez cały czas pracy. Figura 13-ta przedstawia zdjęcie fotograficzne płomienia, dokonane dzięki temu urządzeniu.

Trzecie rozgałęzienie rury odprowadzało gazy dalej.

Pierwsze próby robiłem z prądem zmiennym o 50 okresach na sekundę; napięcie potrzebne dla utrzymania płomienia wynosiło 3000 woltów. Natężenie prądu w płomieniu ograniczałem za pomocą dużej cewki samoindukcyjnej, włączonej w szereg z płomieniem.

Względnie tak niskie napięcie wymagało przy większem oddaleniu elektrod specjalnego urządzenia dla zapalania. Ponieważ poprzednio opisany system zapalania przy pomocy płomienia gazowego nie okazał się dogodnym w tym wypadku, opracowałem nowy system zapalania¹⁾, mogący służyć zarówno do początkowego zapalania płomienia elektrycznego, jakoteż dla podtrzymywania go. W opisanym piecu, po puszczeniu go w ruch, urządzenie służące do zapalania można było już wyłączyć przy zużywaniu w piecu nie więcej jak 25 kilowatów, gdyż płomień palił się dalej sam przez się.

Nowość ta w zapalaniu płomienia elektrycznego okazała się technicznym rozwiązaniem problemu zapalania, nadającym się do za-

¹⁾ Patenty zgłoszone zostały we wszystkich krajach przemysłowych.

stosowania w wielu wypadkach, i wobec tego podaję tu w krótkości opis tego urządzenia podług rysunku 14-go.

* * *

Od przewodników prądu zmiennego, zasilającego płomień pomiędzy elektrodami E i E_1 , prowadzimy odgałczenie do transformatora T ,

który podnosi napięcie znacznie wyżej niż to, z którym pracujemy. Jeżeli na przykład napięcie nasze wynosi 10,000 woltów, a transformator przetwarza je na 100,000 woltów, to możemy osiągnąć zapalenie płomienia między elektrodami przy każdej zmianie okresu przy oddaleniu elektrod F równym 20 cm. Do obydwóch przewodników a transformatora T przyłączone są kondensatory K , włączone w szereg ze skokiem i skier f . Równoległe do KfK znajduje się podobny układ, składający się z kondensatorów K_1 i szczeliny powietrznej F pomiędzy elektrodami E i E_1 . Prąd

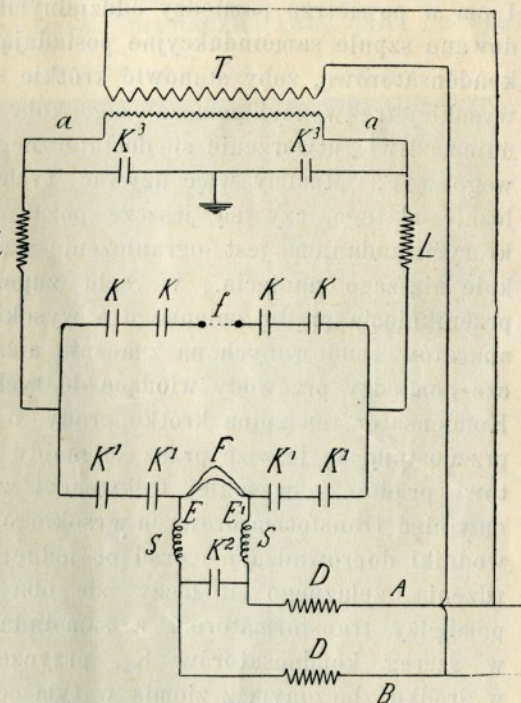


Fig. 14.

zmienny o zwykłej frekwencji i o wysokim napięciu, dostarczany obydwojema przewodami a przez transformator T , wyładowuje się w skoku iskiei f ; przy tem wytwarza się prąd oscylacyjny o wysokiej frekwencji, który spowodowyywa również wyładowania iskrowe w F , ułatwiające na tem miejscu zapalenie się płomienia, zasilanego prądem zmiennym o niższem napięciu. Gdyby nie było skoku iskiei f , to prąd zmienny o wysokim napięciu nie spowodowyywałyby zapalenia w F , lecz wyrównyywałyby się w obwodzie zamkniętym prądu zmiennego o niskiem napięciu. Ponieważ jednak jest ten skok iskiei f , a wysokie napięcie niema innej drogi dla wyrównania się, musowo powstają wyładowania oscylacyjne w zamkniętym obwodzie $KfK K_1 F K_1$,

i wobec tego w kontakt z niskim napięciem przewodów A i B wchodzi prąd wysokiego napięcia o wysokiej frekwencji.

Ażeby umożliwić zapalenie płomienia w F , włączamy w przewody A i B dwie samoindukcje S , których pojemność musi być minimalną. Jako takich samoindukcji najlepiej używać jest solenoidów, mających szereg zwojów w powietrzu. Dla powyższego podanego przykładu wystarcza 30 uzwojeń o średnicy 15 cm przy zachowaniu odległości 1 cm w powietrzu pomiędzy oddzielnymi zwojami. Zwyczajnie zbudowane szpule samoindukcyjne posiadają dostatecznie dużą pojemność kondensatorową, żeby stanowić krótkie spięcie dla prądu o bardzo wysokiej frekwencji pomocniczego koła wyładowań i w ten sposób uniemożliwić utworzenie się dostatecznego napięcia do przebicia iskrowego w F . Musimy więc używać tych solenoidów zupełnie niezależnie od tego, czy są jeszcze pozatem szpule samoindukcyjne D , których zadaniem jest ograniczenie natężenia prądu w zamkniętym kole niższego napięcia. W celu zupełnego zabezpieczenia się od przeniknięcia prądu zmiennego o wysokim napięciu i frekwencji do aparatów zbudowanych na znacznie niższe napięcie, wstawiamy jeszcze pomiędzy przewody wiodące do tych aparatów kondensator K_2 . Kondensator ten spina krótko prądy o wysokiej frekwencji, które przedostają się jeszcze przez solenoidy S . Dla przeszkodzenia powrotowi prądów o wysokiej frekwencji z koła prądu $KfKK_1FK_1$ do nawinięć transformatorowych wysokiego napięcia—wstawia się w przewodniki doprowadzające prąd po jednej szpuli samoindukcyjnej L bez rdzenia żelaznego i łączy się oba przewodniki ze sobą na pomiędzy transformatorem a samoindukcjami, zapomocą złączonych w szereg kondensatorów K_3 , przy czem rząd kondensatorów jest w środku złączonym z ziemią w tym celu, by napięcie względem ziemi było stale równe w obu przewodnikach.

* * *

Zanim przejdę do szczegółowego rozpatrzenia dobrych stron tego pieca, opiszę jeszcze, w jaki sposób dokonywało się z nim pomiarów wydajności kwasu azotowego. Odpowiednie urządzenie przedstawione jest na rysunku 15-ym.

W przewód rurowy, którym wentylator pchał powietrze do pieca, włączony był gazometr mierzący normalnie do 60 m³ na godzinę i ściśle sprawdzony do tej liczby. W ten sposób mierzono bardzo ściśle całą doprowadzaną do pieca ilość powietrza.

Potrzebną do analizy ilość gazu odbierało się w znacznej odległości od płomienia zapomocą małej rurki porcelanowej wstawionej aż do środka rury kamionkowej. Rurka porcelanowa była dalej połączona zapomocą rurek szklanych ze szklaną chłodnicą węzową, z której gazy przechodziły do pustej 20-to litrowej flaszki szklanej. W ten sposób było dość czasu przy wolnem przechodzeniu gazów przez flaszkę, by w oziębionej w aparacie oziębiającym mieszaninie gazowej tlenki azotu mogły się utlenić i zamienić w dwutlenki. Rurka szklana sięgająca do samego dna flaszki prowadziła gazy dalej do specy-



Fig. 15.

alnie zbudowanej ze szkła wieży absorpcyjnej, wypełnionej kuleczkami szklanymi. Pompka ssąca ciągnęła gazy z górnej części wieży absorpcyjnej przez mały precyzyjny gazometr, który ściśle wymierzał ilość gazów poddanych absorpcji. Ilość gazów poddawanych działaniu absorpcji wynosiła przy różnych pomiarach 100 do 150 litrów na godzinę.

Jako płynu absorpcyjnego używałem rozcieńzonego ługu potasowego. Płyn ten stale przepływał przez wieżę; nalewano go się do lejka zaopatrzonego w kran. Rurka lejka umieszczona była w epruwet-

42

68

ce, do dna której doprowadzała płyn. Płyn przelewał się przez brzo-
gi epruwetki i równomiernie oblewał kulki szklane. Odpływ cieczy
z wieży absorpcyjnej odbywał się przez rurkę syfonową, przez co
droga dla gazów stale była zamknięta.

Ilość użytego silnie rozcieńczonego ługu była ściśle określoną
i tak obraną, by kwas azotowy zaabsorbowany neutralizował przy-
najmniej połowę ługu. Dzięki temu unikało się wyliczeń z różnicami
cyfr mało różniących się od siebie, a więc—i powiększania drobnych
niedokładności w pomiarach.

W chwili rozpoczynania absorpcji flaszka, służąca do utleniania
tlenków azotu, była wypełniona powietrzem, które to powietrze prze-
ciągało się przez wieżę i mierzyło gazometrem. Gdy płomień w piecu
gaszono, odczytywano równocześnie stan małego gazometru. Aże-
by skompensować błąd, który w ten sposób zakradał się na samym
początku, gdy mierzono zamiast gazów czyste powietrze, przeciągano
przez wieżę absorpcyjną, już po zatrzymaniu czynności pieca i bez
mierzenia gazometrem całą zawartość flaszki, czyli ilość gazów rów-
ną początkowo przeciągniętemu powietrzu.

Po przeciągnięciu w ten sposób przez wieżę reszty gazów, płyn
cały wypuszczano z wieży, a samą wieżę przemywało się starannie
wodą destylowaną. Tak samo przemywało się flaszkę i wszystkie
rurki szklane, w których zawsze skraplało się trochę kwasu azoto-
wego. Wszystkie te płyny zlewało się do skalibrowanej flaszki
o pojemności 2 litrów i do marki na szyjce dolewano wody destylo-
wanej. Zawartość flaszki analizowano metodą miareczkową.

Energię w płomieniu mierzył watmetr precyzyjny Siemens'a
i Halskiego.

Tym sposobem dokonana została większa ilość pomiarów, przy-
czem piec bywał czynny od 1 do 4-ch godzin; warunki pracy pieca,
tak co do energii, jak ilości przechodzącego przez płomień powietrza,
zazwyczaj zmieniano dla każdego pomiaru. Energia wahała się mię-
dzy 12 a 27 kilowatami. Rezultaty pomiarów były bardzo zgodne
i pozwalały na wyciąganie wniosków. Tak dało się skonstatować, że
przy większej szybkości przechodzenia powietrza przez płomień wy-
dajność kwasu wzrasta. Zaś wypróbowany piec przy swych wymia-
rach, w stosunku do których pracowało się stale z energią zbyt ma-
łą i z tej racji ze zbyt powolnym przepływem gazów przez płomień
wykazał jako minimum zapewnionej wydajności 60 gramów HNO_3 na
kilowatgodzinę, czyli 525 kg na kilowatrok.

* * *

Z chwilą, gdy Muthmann i Hofer ¹⁾, Brode ²⁾, głównie zaś Nernst ³⁾, a po nim Jellinek ⁴⁾ ustalili teoretyczne fundamenta zjawisk zachodzących przy utlenianiu azotu i w ten sposób usunęli wątpliwości, które tamowały rozwój metod przemysłowych, dążących do produkowania kwasu azotowego, możemy drogą krytycznych rozważań wyrobić sobie sąd co do tego, o ile opisany piec ze szybko rotującym płomieniem odpowiada tym naukowo uzasadnionym wymaganiom.

Temperatura płomienia w nowym piecu jest we wszystkich jego strefach bardzo wysoka, ponieważ wskutek szybkiego ruchu płomienia w polu magnetycznym płomień składa się wyłącznie z części przewodzących prąd. Strefy rozżarzonych ale nieprzewodzących prądu gazów zanikają zupełnie pod wpływem raptownego chłodzenia na skutek szybkiego ruchu płomienia w sferze coraz to nowych zimnych gazów ⁵⁾.

Płomień rotując zakreśla wciąż koła w jednej i tej samej płaszczyźnie z szybkością, którą dowolnie możemy zwiększać. Pozwala to nam zmniejszać przecięcie kanału, w którym rotuje płomień i osiągać tam taką szybkość przepływu gazów, jaka jest wskazaną bez powiększania bez potrzeby ilości gazów przechodzących przez płomień. Wskutek tego szybkiego przechodzenia gazów prostopadłe przez płomień, gorące gazy, opuszczone każdorazowo przez rotujący płomień, mieszają się natychmiast z zimnymi gazami, przez co osiąga się raptowne ochłodzenie produktów reakcji, a temsamem zapobiega się rozkładowi wytworzonych tlenków azotu i najekonomiczniej wyzyskuje wartość bardzo wysokiej temperatury płomienia.

Dzięki stosunkowo małej powierzchni płomienia jest rzeczą wykluczoną, by gazy, które z wielką szybkością prostopadłe przecinają tę powierzchnię mogły do płomienia powrócić. Cały piec zbudowany z metalu daje się znakomicie chłodzić. Okoliczność ta w połączeniu

¹⁾ Chem. Berichte 36, strona 438 do 453, rok 1903.

²⁾ Ueber die Oxydation des Stickstoffes in der Hochspannungsflamme. Nakład W. Knapp'a, Halla nad S. rok 1905.

³⁾ Gött. Nachr. r. 1904, zeszyt 4. oraz Z. anorg. Chemie 49,2, rok 1906.

⁴⁾ Z. anorg. Chemie 49,2, rok 1906.

⁵⁾ Fakt ten można zaobserwować nawet gołym okiem. Płomień szybko rotujący w silnym przepływie powietrza wywołuje wrażenie przezroczystej tarczy o bladoróżowym zabarwieniu. Jeśli zaś szybkość rotacji płomienia zmniejszymy, zmniejszając siłę pola magnetycznego, a również zmniejszymy szybkość przepływu powietrza, to oczom ukazuje się nieprzezroczysta tarcza płomienna o białe-żółtem zabarwieniu.

43

70.

z szybkim przepływem gazów pozwala przy użyciu w piecu większych energii ograniczyć znacznie objętość gazu przepuszczanego przez płomień i wypuszczać gazy z pieca o temperaturze jakichś 1200°C, by potem już w przewodzie rurowym dostatecznie szybko ochłodzić je dalej. Dzięki temu osiąga się wysoką koncentrację tlenków azotu.

Wydajność tlenków azotu w piecu jest, jak widzimy, funkcją pola magnetycznego, energii w płomieniu, wreszcie szybkości przepływu powietrza, albo inaczej się wyrażając—wielkości przekroju pieca. Dostosowanie tych wielkości drogą wyliczeń na podstawie istniejących danych teoretycznych, tak żeby otrzymywać najwyższą wydajność, nie jest możliwe, ale posiadamy wszystkie środki, by doświadczalnie w danym piecu tak wszystko uregulować, by pracował najkorzystniej.

Wydajność 525 kg HNO_3 na kilowaterek, stwierdzoną przy pierwszych próbach z nowym piecem przy energii niewielkiej (27 kw.), należy uważać za wydajność minimalną, a bynajmniej nie może być uważana za miarodajną dla przyszłej wydajności przy pracy z większą energią. Wydajność przy dużej energii w płomieniu w warunkach specjalnie dostosowanych do potrzeb pieca musi się okazać wyższą. Doświadczenia dokonane jasno wskazują, że przy wymiarach opisanego pieca pracować należało z płomieniem o znaczenie większej energii i stosownie większej szybkości przepływu gazów.

Co do tego jednak, jak dalece może wydajność już wykazana wzrosnąć, zdecydują dopiero dalsze próby wykonane w tych lepszych warunkach.

* * *

Ażeby w piecu Birkelanda, pracując z dużą energią, mieć w płomieniu tylko części prowadzące prąd i ażeby niedopuszczyć do zbyt dużego przesunięcia fazy, należy tarczę płomienia przy pomocy silnego pola magnetycznego rozciągać do wielkiej średnicy, około 2 metrów. W takich warunkach jest rzeczą niemożliwą przeprowadzanie gazów prostopadle przez płomień i z dużą szybkością, bowiem mamy do czynienia ze zbyt wielką powierzchnią. Jeżeli zaś gazy poruszają się zbyt wolno w piecu, to i chłodzenie gorących gazów przy opuszczaniu płomienia nie następuje dość szybko. Nie można również gazom nadawać zupełnie ściśle określonego kierunku, to też u Birkelanda gazy, które już uległy reakcyi, wracają nieraz do płomienia.

Częściowo wskutek tego, że raptowne chłodzenie gazów nie wszędzie odbywa się regularnie, częściowo dlatego, że gazy użyte do chłodzenia już po drodze bywają nagrzane przez rozpalone ściany pieca lub przez sam płomień, koniecznym jest przepuszczanie przez piec większej ilości gazów (przynajmniej 2,5 metr. sześć. na kilowat-godzinę); to też koncentracja tlenków azotu w gazach prowadzonych do absorpcji jest bardzo niska, mianowicie wynosi najwyżej 1,07%.

W tych warunkach należy uważać otrzymany przez Birkelanda wydajność 500 kg HNO_3 na kilowat¹⁾ jako rezultat bardzo zadawalniający.

W moim piecu szybkość obrotu płomienia może być dowolnie powiększoną bez powiększania wymiarów drogi przebieganej przez płomień, ponieważ ruch płomienia odbywa się po drodze zamkniętej w sobie; a więc przy powiększaniu energii w płomieniu nie wchodzi w grę czynniki oddziaływujące ujemnie u Birkelanda. Przeciwnie w moim piecu należy się przy większej energii skoncentrowanej w płomieniu spodziewać nie tylko wyższej koncentracji, ale i wyższej wydajności niż otrzymana przez Birkelanda.

* * *

Jeżeli piec mój wykazuje tyle dobrych stron, gdy pracuje prądem zmiennym, to przy pracy prądem stałym dobre te strony wydają się jeszcze wyraźniej.

Wstępne próby z prądem stałym wykazały, że piec może już pracować przy napięciu wynoszącym tylko 1500 woltów. W tym wypadku płomień rotuje wciąż w jednym kierunku i jeśli nie zmieniać innych czynników, to szybkość obrotu jest zupełnie stałą zarówno jak i energia w płomieniu. Równomierność, z jaką powietrze wobec tego ulega działaniu płomienia, można porównać z równomierną pracą jakiej obrabiarki mechanicznej np. tokarki.

Gdy pracujemy z prądem zmiennym, energia w płomieniu podlega perjodycznym wahaniom, ponieważ przy każdej zmianie prądu rośnie od zera do pewnego maximum i znowu spada do zera; tymczasem szybkość przepływu powietrza posiada wartość stałą, która nie może być równie korzystną dla różnych wielkości energii.

¹⁾ Cyfry te wzięte są z odczytu prof. Birkelanda wygłoszonego w Faraday Society w Londynie dn. 2 Lipca 1906 r. zatytułowanego: „Utlenianie azotu powietrza w płomieniu elektrycznym“.

44

72

Dalszą dobrą stroną pracy z prądem stałym jest to, że obywały się bez wszelkich aparatów dodatkowych. Przesunięcie fazy też tu nie istnieje.

Piec łączymy bezpośrednio z napięciem zacisków generatora, koniecznym jest jednak, by dynamo prądu stałego zasilają jeden tylko piec, lub kilka, lecz złączonych w szereg. Dynamo musi być systemu o podwójnem wzbudzeniu (Compound) z nawinięciami odwrotnie działającymi na elektromagnes generatora i w ten sposób niedopuszczającymi do przekroczenia maksymalnego natężenia prądu.

Jeśli nie brać w rachubę strat energii w turbinach i generatorze—straty te bowiem należą do kosztów wytwarzania energii—to 99% całkowitej energii zostaje zużytych w samym płomieniu, ponieważ jako aparat dodatkowy mamy jedynie szpulę magnesu, która przy piecach o 500 kw. zużywa zaledwo 1% całkowitej energii.

Od dłuższego czasu wiele badaczy zwraca uwagę na to, że działając na gazy pod wysokiem ciśnieniem możemy liczyć na znacznie wyższą wydajność, ponieważ płomień posiada wtenczas wyższą temperaturę wskutek zmniejszania się przewodnictwa. Piec z rotacyjnym płomieniem, zasilanym prądem stałym, specjalnie nadaje się do pracy pod ciśnieniem; zbudowany z metalu i w formie cylindra może być dostosowanym do każdego ciśnienia. Raptowne ochładzanie gazów—rzecz ogromnie ważna w wypadku, gdy pracujemy pod ciśnieniem, bo mamy do czynienia z jeszcze wyższymi temperaturami—żadnych nie przedstawia trudności. Co się tyczy zapalania płomienia przy wyższem ciśnieniu, jest to trudność, która zjawia się za każdym razem przy płomieniach nie palących się stale. Przy prądzie stałym pojawia się tylko raz, gdy puszcza się piec w ruch, a i to można jej uniknąć przez wytworzenie ciśnienia dopiero po puszczeniu pieca w ruch.

O ile da się wyzyskać ekonomicznie spodziewane korzyści pracy pod ciśnieniem w instalacjach przemysłowych, wykażą dopiero próby zamierzone w przyszłości. Z rezultatu tych prób zdam sprawę w jednej z przyszłych publikacji.

* * *

Prace laboratoryjne związane z otrzymywaniem kwasu azotowego wykonywałem przeważnie w Instytucie fizycznym Uniwersytetu Fryburskiego, gdzie oddaniem mi zostało do rozporządzenia specjalne laboratorium. Na tem miejscu pragnę wyrazić moją serdeczną wdzięczność profesorowi Kowalskiemu, jako dyrektorowi Instytutu, który

zarazem zawsze uprzejmie pozwalał mi korzystać ze swych cennych aparatów.

Również serdecznie dziękuję memu asystentowi Inż. A. Schoenenbergerowi za jego bardzo umiejętną pomoc.

Na zakończenie czuję się w obowiązku podziękowania Sir Williamowi Crookes'owi za bardzo cenne rady, których mi udzielił w Lipcu roku bieżącego po zbadaniu pracy ostatnio opisanego pieca.

Fryburg w sierpniu 1906 r.

P. S. Od czasu opracowania tego sprawozdania z moich prac uprzednich upłynął przeszło rok. Niezależne odemnie czynniki złożyły się na opóźnienie publikacyi. Prace moje na polu otrzymywania kwasu azotowego znacznie tymczasem postąpiły i doprowadziły do nowych jeszcze konstrukcyi pieców. Wszystkie te konstrukcyje zachowują w całości dobre strony ostatniego w mej pracy opisanego modelu pieca. Nowość polega na pewnych dodatkach lub modyfikacyach, które zasadniczo wpłynęły na podniesienie koncentracji tlenków azotu w produkcie opuszczającym piec. Spodziewam się jeszcze w ciągu bieżącego roku z rezultatów tych dać sprawozdanie.

Fryburg we wrześniu 1907 r.

OMYŁKI DRUKU:

Str.	Wiersz	Zamiast	Winno być
409	1 od góry	których	w których
411	19 „	iż z produkcyja takimi	iż produkcyja z takimi
435	9 „	mikrofadora	mikrofarada
435	13 od dołu	Sigfrida	Siegfrieda
439	14 od góry	takim	takiem
440	1 „	po budowy	do budowy
440	3 „	zweżonym	zweżonem