

UNOSTINTE FOLOSITOARE

Seria D.

„STIINȚA APLICATĂ”

SUB DIRECTIVA REDACȚIONALĂ A D-LUI PROF. UNIVERSITAR
L. SIMIONESCU



INDUSTRIA AZOTULUI

DE

L. CATON

ASISTENT LA UNIVERSITATEA DIN CLUJ

la D. **CARTEA ROMANEASCĂ** No. 6

Prețul Lei 2.—

Răspândiți „Calendarul Gospodarilor” pe anul 1923

Cu un calendar de perete pe deasupra. „Cartea Românească”,
B-dul Academiei 3. Preț 7 lei 50.

„CARTEA ROMANEASCĂ” continuă și în anul viitor 1923 concursurile
de premii pentru scrieri românești.

Premiile ce va acorda se ridică la suma de lei 113.000.

Prospecte detaliate cari cuprind subiectele și condițiunile acestui
concurs, se trimit cu plăcere la cererile ce se vor adresa Direcțiunii
„Cartea Românească” București, Bulev. Academiei 3.

Pagini alese din Scriitorii români

Biblioteca periodică de popularizare

Editată din fondul cultural al societății „Cartea Românească”

Fiecare număr de 32 pagini, costă 1 Leu.

- No. 75. *D. Galescu*: Însemnări din Călătorie.
No. 76. *St. Fl. Marian*: Legendele Rândunicilor.
No. 77. *D. Anghel*: Nuvele.
No. 78. *I. Helade Rădulescu*: Poezii.
No. 79. *C. Negruzei*: Povestiri.
No. 80. *Păeli Văcărescu*: Poezii.
No. 81—82. *Ion Creangă*: Ilarap alb.
No. 83. *P. Dulfu*: Din isprăvile lui Păcală.
No. 84. *P. Ispirescu*: Povestiri.
No. 85. *Al. Macedonski*: Năluci din Vechime.
No. 86. *G. Rotică*: Poezii.
No. 87. *C. Săndu-Aldea*: Nuvele.
No. 88. *N. Gane*: Nuvele.
No. 89. *Ion Popovici-Bănățeanu*: Din viața meseriașilor ardeleni.
No. 90—91. *Ion Creangă*: Dănilă Projeleac.
No. 92—93. *V. Alexandri*: Dridri.
No. 94—95. *Al. Odobescu*: Doamna Chiajna.
No. 96—97. *M. Eminescu*: Proză.
No. 98—99. *P. Ispirescu*: Povestiri.
No. 100—102. *Români din patru unghuri*: (număr festiv).
No. 103—104. *Anton Pann*: O șezătoare la țară I.
No. 105—106. *I. Popovici-Bănățeanu*: Din viața meseriașilor bănățeni.
No. 107—108. *Anton Pann*: O șezătoare la țară II.
No. 109—110. *B. P. Huzdeu*: Ion Vodă cel Cumplit.
No. 111—112. *Anton Pann*: O șezătoare la țară III.
No. 113—114. *Anton Pann*: Cântec de stea.
No. 115—116. *Ion Creangă*: Soacra cu trei nurori.
No. 117—118. *N. Iorga*: Drumuri și orașe din Ardeal.
No. 119—120. *Jean Burt*: Proză.
No. 121—122. *Al. Macedonski*: Poezii.
No. 123—124. *Ion Slavici*: Nuvele.

Trimițându-se banii cumandat postal, se expediază broșurile franco
de Societatea „Cartea Românească”, Bul. Academiei, 3, București

INDUSTRIA AZOTULUI

CAP. I

INTRODUCERE

Azotul este unul din elementele cele mai răspândite în natură și de dânsul este legată viața plantelor și a animalelor.

Sub forma de element el formează 415 din aerul atmosferic; parte din acesta disolvându-se în apă, se găsește astfel azot disolvat în apa dela suprafața pământului.

Altă parte din azot se găsește însă sub forma de combinațiuni. Astfel în apa de ploae se află sub forma de azotat de amoniu. Prezența acestuia în apa de ploae se explică prin faptul că sub influența descărcărilor electrice ce se produc în atmosferă, azotul se combină cu oxigenul și vaporii de apă dând azotat de amoniu, care cade la suprafața globului disolvat în picăturile de ploae.

Azotatul de sodiu — Selpetru de Chili — sau silitra cum i se zice popular, este însă combinațiunea cea mai răspândită în natură și formează depozite întinse în Chili, în pustiu Atakama la frontiera dintre Chili și Peru, ca și în unele insule de pe coasta Americii de sud. De aici se extrage neconținut dela 1825 pentru diferitele nevoi ale industriei: pentru fabricarea aci-

đului azotic, îngrășăminte chimice, explosibile, materii colorante etc.

Salpetrul de sodiu se găsește și în Egipt, la vre-o 700 km. de Cairo, pe malurile Nilului, unde este amestecat cu aluviuni. Din această cauză regiunea este extrem de fertilă; nu se poate extrage căci se află în cantitate prea mică și ar necesita cheltueli prea mari.

Albumina plantelor și animalelor conține o cantitate apreciabilă de azot, provenită prin asimilare; în fine se mai găsește azot și în exhalatiunile vulcanilor, care îl aruncă sub forma de clorură de amoniu (tipirig).

Viețuitoarele toate au nevoie de azot pentru existența lor; unele din ele îl extrag din aerul ce se află închis în pământ grație unor bacterii care trăesc în tovarășie de viață — în simbioză — cu rădăcinele plantelor. Altele îl extrag din sărurile ce se găsesc dizolvate în apa de infiltrațiune; numai cât azotul se află în așa mică cantitate în aceste ape, încât pentru o cultură rațională și abundență intervenția omului este absolut necesară; în scopul de a mări cantitatea de azot trebuincios nuturei plantelor.

Pentru agricultură problema măririi cantității de azot asimilabil necesar hranei plantelor s'a pus de mult și ea s'a rezolvat în mod fericit prin întrebuințarea îngrășămintelor chimice cu baza de azot, de fosfor, etc.

Industria acidului azotic consumă anual cantități enorme de salpetru de Chili, cantități ce creșteau din an în an; acest consum enorm ¹⁾

¹⁾ 2.720.000 tone în 1913.

a făcut pe oamenii de știință să se gândească în mod serios la epuizarea acelor depozite imense de salpetru și să caute un nou izvor de materii prime pentru industria acidului azotic.

Odată și această problemă pusă, oamenii de știință și-au dat toate silințele pentru a putea obține acid azotic sintetic, pornind din elemente: azot, oxigen și apă, materii prime care se găsesc

Problema pare ușor de rezolvat; dar inerția chimică a azotului față de oxigen, a făcut ca soluționarea problemei din punct de vedere practic la îndemâna tuturor și în cantități nepuizabile. Să se lovească chiar de la început de o serie întreagă de greutăți, ceiace a făcut pe mulți să se descurajeze.

Totuși, în ciuda tuturor greutăților ivite, în anul 1903, inginerul norvegian **Birkeland** și mecanicul **Eyde** reușesc să obțină acid azotic din azotul atmosferic și să pună astfel bazele industriei „salpetrului de Nord“, înființând, ceva mai târziu, o fabrică la Nottoden, în apropierea unei căderi de apă, capabilă să dea 40000 cai putere. Curând după aceea procedeul se extinde, înființându-se noi fabrici, care utilizează alte căderi de apă (Rjukan-Norvegia), trecând apoi hotarele, în Franța, Elveția și Tyrol, până în America unde se utilizează forța motrice produsă de Niagara. Altă materie primă care servește pentru fabricarea acidului azotic este amoniacul, întrebuințat în timpul războiului european atât de Franța cât și de Germania. Amoniacul este oxidat în prezența unei substanțe catalizatoare, care activează reacțiunea și mărește produsul

în acidul azotic ce se formează. Drept catalizator se folosește spongia de platină.

Amoniacul care se utilizează pentru fabricat acid azotic, trebuie să fie cât mai puțin și cât mai ușor de obținut.

Sânt următoarele izvoare de amoniac:

1. apele amoniacale dela distilarea cărbunilor de pământ;
2. excremente și urina;
3. melassa dela fabricarea zahărului și
4. mijloace sintetice.

Printre acestea din urmă sânt: sinteza de elemente; din diferite combinațiuni care conțin azot, ca azoturile metalice. Acestea prin simplă tratare cu apa dau amoniac. In fine cianamida de calciu în aceleași condiții ca și azoturile metalice, dă amoniac.

In afară de această utilizare, cianamida de calciu servește și ca îngrășământ chimic alături de sulfatul de amoniu.

Iată deci un șir întreg de industrii care au toate strânsă legătură unele cu altele, și despre care ne propunem să vorbim în paginile ce urmează.

CAP. II

ACIDUL AZOTIC

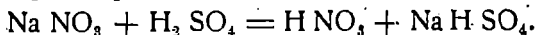
Acidul azotic sau apa tare este cunoscut de mult. Alchimiștii arabi îl preparau încălzind sulfat de cupru (piatra vânăată) cu salpetru; Geber găsisse că adăugând țipirig la salpetru se obține un lichid care era în stare să dissolve și aurul. Acest lichid nu era altceva decât apa regală din vremea noastră, amestec de 3 părți acid clorhidric la 1 de acid azotic.

Macullius, alt alchimist din secolul 12, vorbește de un ligid care-i servea la separarea argintului de aur. Acest ligid nu era altceva decât acid azotic care disolvă argintul, nu însă și aurul.

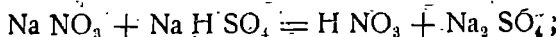
Industria acidului azotic însă nu ia o dezvoltare mai mare decât după ce s'a găsit un procedeu rentabil pentru fabricarea acidului sulfuric, singurul în stare să pună în libertate acidul azotic din salpetru.

Deatunci abia încep să se închipuie o serie de procedee pentru fabricarea industrială a acidului azotic. Toate acestea însă au la bază același principiu: tratarea salpetrului de sodiu cu acid sulfuric concentrat; se formează acid azotic, și sulfat de sodiu. Cel dintâi e alungat din vasul în care a avut loc reacțiunea, prin încălzire.

Reacțiunea aceasta chimică se petrece însă în două faze și anume: faza întâia când temperatura atinge maximum 135° ; pânăla această temperatură intră în reacțiune o moleculă de salpetru cu una de acid sulfuric și se formează o moleculă de acid azotic și una de bisulfat de sodiu. Aceasta se exprimă prin formule chimice așa:



A doua fază a reacțiunei are loc la o temperatură mai ridicată pânăla 300° — între o a doua moleculă de salpetru și una de bisulfat de sodiu adică:



prin ridicarea temperaturii se face astfel o economie de acid sulfuric, deoarece intră în reacțiune și al doilea hidrogen din acid, rămas liber la prima fază.

Vom schița fără multe amănunte modul de fabricare al acidului azotic, după diferitele procedee, întrebuințate în industrie.

Unul din acestea este următorul:

Intr'o retortă de tuci de forma celei din figura 1, sau în una cilindrică de fier cum se vede în figura 2, se introduce salpetru de Chili și acid sulfuric în cantitățile necesare. Retorta comunică cu o serie de vase de gresie — numite bomboane sau turile (b,b,b pe figură) în care are loc condensarea vaporilor de acid azotic; după o primă serie de 3 turile se găsește o fereastră de observație (F fig. 2), apoi o altă serie de turile



Fig. 1. Prin a se introduce Salpetru și ac. sulfuric; prin b ies vaporii de ac. azotic spre turile.

pline cu apă în care se prind gazele ce provin prin descompunerea acidului azotic, din cauza temperaturii la care se lucrează.

Ultimele bomboane vin în legătură cu un turn de condensare care are în interior coș pentru a mări suprafața de contact; turnul în fine comunică cu coșul instalației. În turnul de condensare se culeg și ultimele porțiuni de gaze și vapori de acid azotic ce ar scăpa din turile.

Retorta este încălzită la începutul operațiunii până la 135° ; atunci are loc reacțiunea (1); din cauza temperaturii ridicate acidul azotic produs, trece sub forma de vapori în prima serie de turile unde se condensează. O parte însă din acidul azotic sub influența temperaturii se descompune în diferiți oxizi nitroși care nu se pierd,

și sânt prinși în bomboanele cu apă și în turnul de condensare.

Odată cu vaporii de acid azotic și gazele nitroase trec și ceva vaporii de acid sulfuric și urme de clor care impurifică astfel acidul azotic.

Aceasta este prima fază, în care reacțiunea se petrece până la 135° și în care trece cea mai mare parte din acidul azotic conținut în salpetru. Pentru a trece și ultimele resturi de acid, atunci se continuă încălzirea până la 300° când are loc reacțiunea (2) (pag. 4.) După ce a trecut tot acidul azotic conținut în salpetru, se întrerupe în-

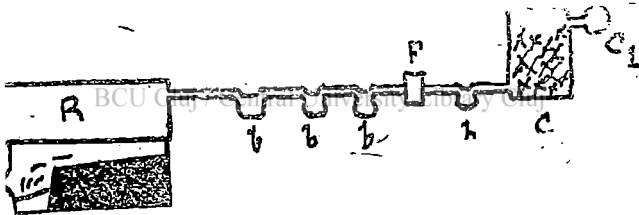


Fig. 2.

călzirea și se lasă să se răcească retorta, procedându-se apoi la descărcare; pe urmă se reîncepe operația dela început.

Din cele ce preced se vede că procedeul acesta nu este continuu, ci e absolută nevoie ca operația să fie întreruptă pentru descărcare și reîncărcare. Din această cauză se pierde și timp și o bună parte din combustibil, ceiace-i un defect al procedeului.

Din această cauză s'a căutat să se înlocuiască acest procedeu în care operația e discontinuă, cu altele în care ea e continuă.

Printre acestea avem procedeul **Uebel** și acela dela **Badische-Anilin und Soda Fabrik** numit sistemul „celor cinci cazane“.

Procedeul Uebel. Principiul pe care se bazează acest procedeu este că se utilizează un polisulfat acid de sodiu, în locul acidului sulfuric salpetrul tratat cu acest polisulfat se transformă în acid azotic, iar polisulfatul trece în bisulfat, avem adică următoarea schiță:

Salpetru + polisulfat de ac. azot. + bisulfat de sodiu
Bisulfat de sodiu + ac. sulfuric polisulfat de sodiu

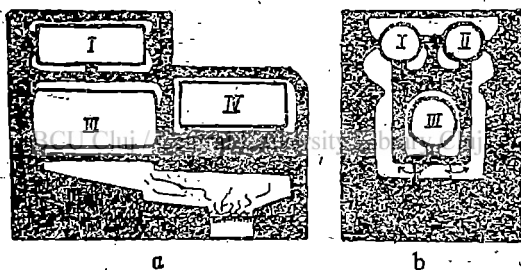


Fig. 3.

care reacționează din nou cu salpetrul pentru a da acid azotic.

Dispozitivul acestui procedeu e următorul:

4 cilindri de fier sânt așezați în interiorul unui cuptor după cum indică schița alăturată (Fig. 3).

Două cilindri I și II de dimensiuni mai mici sânt zidiți în partea superioară a cuptorului; cilindrul III e mai mare ca I și II e zidit imediat dedesubtul acestora și în fine cilindrul IV e zidit în spatele lor, încât pentru o secțiune de-a latul cuptorului avem schița a, iar de-a lungul avem poziția b.

La începutul operației se umple cilindru I cu cantitatea de salpetru și polisulfat necesare reacțiunii și se încălzește acest cilindru timp de ore până la 135° ; în acest timp cea mai mare parte din acidul azotic, produs de reacțiune, rece și se condensează în bomboanele cu care omunică cilindru.

După ce primul cilindru a fost încălzit astfel ore, se încarcă cilindru II cu salpetru și polisulfat și se continuă încălzirea alte patru ore; primului i se ridică temperatura până la aproape 200° , iar al doilea e încălzit numai până la 135° ; în acest interval în cilindru I salpetrul e aproape complect transformat în acid azotic care trece în urile; din cilindru II se obține cea mai mare parte de acid.

Acum are loc deșertarea primului cilindru în cilindru III și reîncărcarea lui cu salpetru și polisulfat. Se continuă încălzirea alte patru ore după care II e deșercat și reîncercat și așa mai departe.

În cilindru III se scot și ultimele resturi de acid azotic ce nu s'ar fi obținut în primele două cilindre; la sfârșit aici rămâne numai bisulfatul care e trecut apoi în IV. În acest cilindru bisulfatul e tratat cu acid sulfuric concentrat și transformat din nou în polisulfat acid de sodiu, necesar reacțiunii ce are loc în cilindrele I și II.

Sistemul celor „cinci-cazane“.

Reacțiunea pe care se bazează acest procedeu e tot aceea pe care am văzut-o la primul procedeu descris.

Dispozitivul său este următorul;

5 cazane sânt așezate în etaj cum se vede în figura alăturată; (Fig. 4) fiecare din ele comunică cu o serie de turile de condensare.

La începutul operațiunii se introduce în primul cazan cantitățile calculate de salpetru și acid azotic se condensează în turile și se obține astfel din primul cazan aproape 90% din cantitatea de acid azotic.

De aici conținutul cazanului I este trecut în cazanul II unde se continuă încălzirea până la 170°; după ce s'a golit, cazanul I este din nou încărcat și încălzit până la 115°.

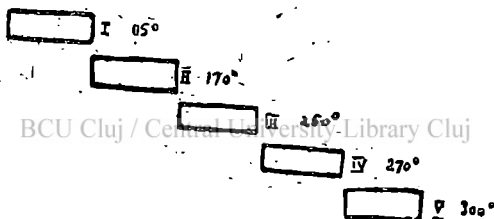


Fig. 4. Schema Sistemului celor «5 cazane».

Produsele de reacțiune din II sânt prinse într-o serie de turile cu care acest cazan se află în comunicație, și după ce s'a ajuns 170°, conținutul lui este trecut în cazanul III; conținutul din I este trecut în II, iar I se reîncarcă. Astfel se continuă operația, trecându-se salpetrul din cilindru în cilindru până se obține întreaga cantitate de acid azotic.

În III încălzirea se continuă până la 250°; în IV până la 270° iar în V până la 300°.

Din aceste ultime cazane se obțin numai va-pori nitroși care prin disolvare în apă dau un acid foarte diluat.

Cele două procedee pe care le descriem mai sus sânt continui și avantajul lor față de primul este că se economisește timp și mai ales combustibil; apoi se obține acid de diferite concentrații care se poate utiliza ca atare, sau la nevoie poate fi concentrat.

Totuși ambele prezintă și un desavantaj comun, anume că se lucrează la o temperatură prea ridicată și din această cauză acidul obținut este impurificat cu oxizi ai azotului, și cu urme de clor, acid sulfuric.

Spre a înlătură acest neajuns, **Valentiner** închipuie un procedeu, care nu diferă de primul decât prin aceea că se lucrează sub presiune scăzută — de câțiva mm. mercur. În acest mod se scoboară și temperatura reacțiunii dela 300° la 80°; descompunerea acidului azotic este astfel parțial înlăturată.

Golul parțial în acest procedeu se face cu ajutorul unor trompe puternice, așezate după turnul de condensare, înainte însă de coș. Trompa fiind metalică, pentru a nu fi atacată de gazele acide, acestea sânt trecute în prealabil prin lapte de var.

Și în acest procedeu are loc o impurificare a acidului cu produse nitroase și urme de clor.



Pe lângă desavantagiile menționate mai sus, un alt cusur al acestor procedee — continui sau nu — e și faptul că se utilizează ca materie primă salpetrul de Chili. Deși astăzi încă depozitele de

salpetru sânt departe de a fi epuizate; producția lor e calculată că va ajunge 30 ani de acum înainte.

Pentru a preîntâmpina perspectiva epuizării puțin plăcută pentru industrie, savanții au căutat altă materie primă care să fie cât mai eficientă și cât mai la îndemână tuturor, în cantitate nepuizabilă pentru a prepara acidul azotic necesar industriei.

Acestor cerinți li corespundează azotul atmosferic, care, în adevăr, azi este utilizat cu succes ca materie primă pentru fabricarea acidului azotic acolo unde sânt căderi de apă.

În acest caz principiul metodei era oxidarea azotului din aer — printr'un mijloc oarecare — la bioxid de azot; acesta era oxidat la oxizi superiori care, cu apa, dădeau acid azotic.

După cât se vede problema părea extrem de simplă și pe cât de ușor era rezolvită cheștiunea materiei prime, pe atât de greu se putea rezolva cealaltă: **oxidarea în tehnică a azotului.**

În adevăr mica tendință a azotului de a suferi oxidarea și rendementul extrem de mic al acestei reacțiuni erau dificultatea cea mai mare a soluționării problemei și de înlăturarea ei depindea viitorul acestei industrii.

* * *

Cavendish observase încă din anul 1781 că la arderea hidrogenului în aer se producea apă impurificată cu compuși oxigenați ai azotului. Mai târziu — prin 1785 — el observă că azotu

e capabil să se oxideze și să dea chiar acid azotic sub acțiunea scânteilor electrice.

La 1895 Ramsay și lord Rayleigh studiind argonul din aerul atmosferic, îndepărtau azotul, oxidându-l la acid azotic pe care-l prindeau apoi pe amoniac, ca azotat de amoniu.

Oxidarea azotului o făceau cu ajutorul descărcărilor electrice în spațiu limitat.

Toate aceste experiențe de laborator arătau că e posibilă oxidarea azotului cu ajutorul temperaturilor înalte produse de descărcările electrice, însă cu un randement extraordinar de mic.

Mijlocul deci pentru preparat acid azotic sintetic era dat; totul se rezumă acum la a găsi un mijloc de a mări cât decăt randementul în bioxid de azot, capabil să se oxideze mai departe și să dea cu apa, acid azotic.

Birkeland și Eyde reușiră în anul 1903 să înlătore și această dificultate și iată cum:

Toate încercările ce se făcuseră până la ei se mănginiseră la a arde azotul în oxigen, în arcul voltaic; produsul în bioxid de azot (NO) era astfel sub 10%. **Birkeland și Eyde** căutând să mărească suprafața arcului — introducând un electromagnet perpedincular pe planul electrozilor, arcul se lățește luând forma unui disc de flăcări — observară totodată că randementul de NO se ridică ajungând la 2 și ceva 0%.

Cu acest randement minim ei pot totuși să instaleze în 1907 prima fabrică de acid azotic sintetic la Nottoden și districtul Tellemarcken din Norvegia: care există și astăzi. Alte fabrici iau

imediat ființă și astfel se pun bazele industriei „salpetrului de Nord“, procedeul trecând și peste ocean.

Iată schița unei fabrici de acid azotic sintetic care lucrează după Birkeland și Eyde:

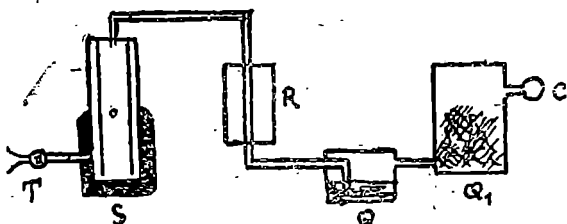


Fig. 5.

Toată instalația unei asemenea fabrici constă dintr'o bombă T care comunică cu o sobă S; aceasta la rândul său cu un recuperator de căldură R și mai departe cu camerele de observație Q; de aici cu un ultim turn de condensare Q_1 și apoi cu coșul C.

Partea cea mai importantă a instalație este desigur soba S unde se face oxidarea azotului la bioxid de azot. Ea are forma unei cutii cu pereții de samotă (cărămizi refractare), pentru a rezistă temperaturii enorm de ridicate la care se lucrează — 3500° —; în interior în camera de oxidare, pătrund doi electrozi de cupru, goi în interior pentru a putea fi răciți cu apă; perpendicular pe planul lor se află un electromagnet (vezi fig. 6) care are rolul de a mări suprafața arcului voltaic.

Deoparte și de alta a camerei de oxidare sânt mici canale prin care pătrunde aerul din

trompă înainte de a trece în camera de oxidare. Rolul acestor canale e dublu: I) de a încălzi în prealabil aerul ce intră în sobă; II) de a răci gazele produse de oxidare.

Modul de funcționare al unei asemenea instalații e cât se poate de simplu:

Se suflă aer cu trompă T (vezi fig. 5) în camera de oxidare S; aerul trece prin canalele pre-încălzitoare, se încălzesc și apoi pătrund în cameră. Aici în contact cu arcu voltaic, care sub influența electromagnetului ia forma unui disc de flăcări, se produce arderea azotului care dă bioxid de azot.

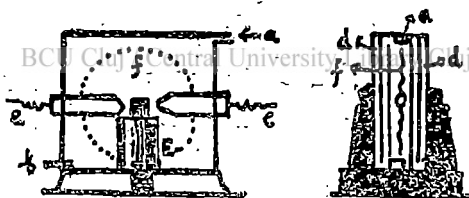


Fig. 6. Soba Birkeland și Egde.

Pentru producerea arcului voltaic se întrebuințează un curent alternativ de 50 perioade pe secundă și 5000 volți.

Bioxidul de azot odată format, din cauza temperaturii enorme de 3500° ce domnește în interiorul sobei se descompune imediat total; din această cauză, gazul NO de îndată ce s'a produs, trebuie scos din sobă și răcit dela 3500° la 2300° , când are un randement de 20%. Această operație — numită înghețarea sistemului — se face cu ajutorul aerului rece ce intră în canalele

preîncălzitoare pentru oxidare și de modul cum se face ea, atârână și produsul în acid.

Bioxidul de azot răcit astfel, în contact cu oxigenul se oxidează la peroxid, și-i trecut mai departe într'un recuperator de căldură unde e răcit și mai mult până la 600—700°.

Recuperatorul este un simplu cazan cu apă, pe care căldura enormă a gazelor o transformă în vapori ce servesc la concentrarea acidului sau pentru alte necesități ale fabricii.

Din acest recuperator gazele trec în turnurile de condensare, unde se introduc vapori de apă pentru a se obține acid azotic, sau trec prin lapte de var, când se formează un amestec de azotit și azotat de calciu.

De aici gazele trec într'un ultim turn de absorbție, pentru a se obține și ultimele resturi de gaze nitroase, și în fine la coș.

Azotitul de calciu ce se formează în camerele de absorbție e oxidat la azotat prin fierbere cu acid azotic sau chiar cu aer la cald.

Odată obținut azotatul de calciu în soluție, se încălzește cu ajutorul gazelor ce ies dela sobă până la 140°, când întreaga masă cristalizează dând un azotat de calciu cristalizat cu 4 molecule de apă. Defectul acestuia e că nu se poate transporta la distanțe mari deoarece-i higroscopic; din această cauză se prepară un azotat basic de calciu stabil în aer umed chiar, și care se poate transporta fără a suferi vre-o alterare; acesta mai are și avantajul că poate fi întrebuințat direct ca îngrășământ chimic.

Alte sisteme de preparat acid azotic sintetic

sânt **Schoenherr** și **Heissler** dela **Badische- und Soda Fabrik** la **Ludwigshafen** și **H. Pauling** introdus la **Paatsch** lângă **Innsbruck** **senkirchen** și la **Niagara**.

Mersul general al operațiunei în acest cedee nu diferă de precedentul; ele se denumai prin modul cum sânt construite soț oxidare. Le vom descrie pe amândouă fără a intra în prea multe amănunte.

Soba **Schoenherr** și **Heissler** se compune dintr'un cilindru interior de fier E lung de 7—8 metri, unde se formează arcul; la partea superioară e răcit cu un curent de apă K; în jurul acestui tub central se află ca alele preîncălzitoare (p,p,p.). La partea inferioară se află unul din electrozi (e) fix; celălalt (e_3) este mobil. Tot dispozitivul este acoperit și zidit cu material refractar.

Modul de funcționare al acestei sobe este următorul:

Se apropie electrozul e_2 de cel fix e și drumul la curent; arcul voltaic se aprinde însă se îndepărtează e_3 de e; arcul se

Dacă arcul este aprins și se introduce un curent de aer care să intre tangențial și

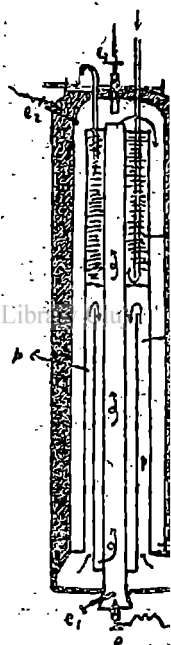


Fig. 7.

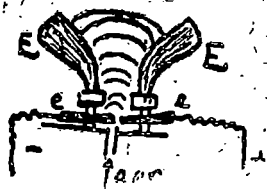
rales cu pereții tubului, se formează atunci în interior o serie de vârtejuri, care sânt capabili să mențină arcul aprins chiar dacă s'au îndepărtat electrozii unul de altul. Cu toate acestea e posibil ca după câțva timp arcul să se stingă; pentru a se evita aceasta, sânt doi electrozi ajutoari (e_1 și e_2), care reaprind arcul întâiu între ei și e, și apoi între e și e_3 .

Răcirea gazelor în această sobă, se face cu ajutorul canalelor preîncălzitoare și refrigerentului cu apă K, astfel că la eșirea lor din sobă, ele au temperatura de 850° . Rendementul este de 2,2—2,5% NO.

Absorbirea gazelor se face ca la procedeul anterlor.

Soba Haary și Pauling a fost introdusă pentru prima oară la Paatsch lângă Innsbruck.

În această sobă electrozii (E) sânt de oțel, goi în interior spre a putea fi răciți cu apă, și au forma din figura alăturată (fig. 8).



Pe la partea inferioară a sobei se introduce aerul, iar arcul voltaic se formează la început între doi electrozi secundari (e) de cupru și apoi între cei de oțel, când arcul ia forma unui evantaiu.

Gazele ce ies din sobă sânt conduse la recuperator și camerele de absorbție, după cum am văzut mai înainte.

Gazele ce ies din sobă sânt conduse la recuperator și camerele de absorbție, după cum am văzut mai înainte.

Producția anuală a tuturor instalațiilor de acid

razotic sintetic atingea — în 1913¹⁾ — 70.000 tone cu tendință însă de creștere; consumul anual este însă de 3 milioane tone; diferența se acoperă cu salpetru de Chili.

Se vede de aici că sântem încă departe de rezolvarea completă a problemei salpetrului; un început s'a făcut dar îi rămâne viitorului sarcina de a îmbunătăți mijloacele deja rezistente, sau de a găsi altele noi, mai eficiente și cu un randament mai mare de acid, pentru a acoperi consumul anual.

CAP. III

ACID AZOTIC DIN AMONIAC

BCU Cluj / Central University Library Cluj

Încercările pentru a se obține acid azotic sintetic nu s'au mărginit numai la cele expuse mai înainte, ci s'au făcut o serie întreagă, care n'au dus la rezultate satisfăcătoare deoarece randamentul în bioxid de azot era extraordinar de mic. S'au făcut încercări de a se introduce în practică unele din metodele experimentate în laborator; dar după câțva timp de funcționare întreprinderile au dat faliment, căci, sau randamentul acidului era prea mic, ceiace făcea ca el să fie prea scump, sau că aparatura era prea complicată și sensibilă.

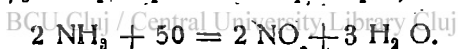
Acesta-i cazul lui **Brandley** care-și instalase în 1902 o fabrică lângă Niagara, dar pe care fu nevoit s'o închidă în 1904, nu atât din cauza

¹⁾ N'avem la îndemână altă dată mai nouă.

rendementului, cât mai ales din pricina aparaturii extrem de complicată care cerea un consum enorm de energie.

Alte încercări care s'au făcut pentru a prepara acid azotic sintetic — sânt acelea care pornesc dela o altă materie primă sintetică, și și nu direct din azot. Intre acestea — una, care s'a împus în practică — mai ales în timpul războiului și care se menține și azi, este metoda bazată pe oxidarea amoniacului, la 600^o, în prezența unei substanțe catalizatoare — de obicei, spongia de platină, sau sequioxidul de fier cu ceva bismut metallic.

Reacțiunea are loc neted cu un rendement de 95^o/_o la aproape 600^o după ecuația chimică:



Bioxidul de azot se oxidează apoi la peroxid iar de aici cu apa dă acid azotic.

În această reacțiune temperatura nu trebuie să se ridice peste 650^o—700^o căci atunci amoniacul se descompune în componente; din această cauză se impune o strictă observare a temperaturii în timpul operațiunei.

Instalația unei fabrici care lucrează după acest procedeu nu diferă de cele precedente, decât numai prin faptul că în locul sobei unde se producea oxidarea azotului se introduce un element de contact care conține substanța catalizatoare.

Figura alăturată (Fig. 9) arată cum este construit un asemenea element după Frank și Caro. Amoniacul intră prin a; aerul suflat de o

trompă intră prin b; robinetele c și d regulează curentul de gaz care intră în camera de contact.

O roțiță de aluminiu amestecă întâiu ambele gaze care trec printr'un refrigerent cu apă K. Acesta are rolul de a împiedeca o supraîncălzire capabilă să descompună amoniacul, după cum am văzut mai sus. Din refrigerent amestecul de gaze trece peste substanța catalizatoare, care-i încălzită la roșu închis cu ajutorul unui curent electric. Aici are loc reacțiunea și bioxidul de azot

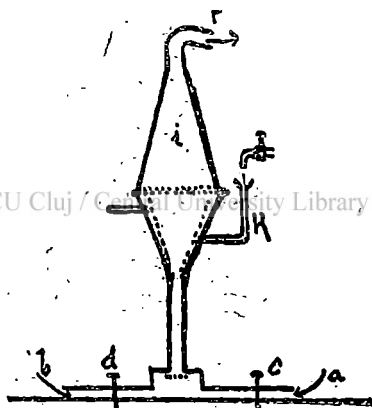


Fig. 9. Element de contact Frank și Caro.

și vaporii de apă ce iau naștere sânt conduși mai departe prin camera i cu pereții de aluminiu și tubul t, tot de aluminiu, la camerele de absorbție.

În turnurile de absorbție picură pe partea superioară o soluție de sodă; atunci se formează în soluție azotat de sodiu care la evaporare dă un salpetru pur. Acesta servă acum la prepararea acidului azotic, prin tratare cu acid sulfuric concentrat, în modul știut.

Concentrarea se face amestecându-se acidul diluat cu acid sulfuric concentrat și se distilă în coloane, încălzite cu gazele dela combustie ce trec spre coș; acidul azotic trece și se condensează în camere de condensare, dând un acid de densitatea 1.5, iar acidul sulfuric pe măsură ce se diluiază se separă în coloană.

Acest procedeu de fabricat acid azotic a fost utilizat cu succes în timpul războiului mondial în Germania; pentru a se obține un acid concentrat cât mai pur necesar preparării explozibilelor. O serie de fabrici lucrând după acest procedeu au fost instalate în timpul războiului în diferite localități ale Germaniei; acestea lucrează și astăzi, producând salpetrul necesar industriei germane, desrobind-o astfel de importul salpetrului din Chili.

După cum se vede procedeul acesta al „contactului“ e mult mai simplu decât celelalte 3 procedee descrise anterior, deoarece nu cere nici energie multă și efină, și nici instalații mari electrotehnice; în procedeul contactului ambele condiții sânt înlocuite prin simplul element de contact descris mai sus.

În Germania de altfel există o tendință să se înlocuiască toate celelalte procedee de fabricat acid azotic prin acesta.

* * *

Metoda „contactului“ pentru preparat acid azotic, cere o materie primă — amoniacul —

cât mai pură, căci unele impurități — chiar când sânt numai urme — sânt capabile să „otrăviască“ substanța catalizatoare, adică s'o facă inactivă. Din această cauză se impune o supraveghere cât mai minuțioasă a operațiunei de purificare a amoniacului, care se introduce în elementul de contact.

Amoniacul sub forma de sulfat de amoniu este, pe lângă salpetrul de Chili, cel mai important îngrășământ chimic cu baza de azot, utilizat de agricultură; în industrie amoniacul se întrebuințează pentru soda amoniacală (Solvay); mașini frigorifere, explozibile, coloranți, acid azotic, etc.

Se vede deci cât de cerut este amoniacul pentru agricultură și industrie; din această cauză, în ultimul timp oamenii de știință au căutat să scoată amoniacul din alte surse mai avantajoase și mai bogate decât cele utilizate mai înainte. Incercările lor au fost încununete de succes.

Așa ca surse de amoniac erau întrebuințate mai de mult oasele, excrementele și urina; de vreo 60 ani se prepară amoniac — aproape exclusiv — numai din apele amoniacale provenite dela distilarea cărbunilor de pământ; în fine în timpul din urmă sursele de amoniac s'au înmulțit prin găsirea de metode sintetice, neutilizate până atunci.

Cărbunii de pământ conțin aproximativ 1.5—20% azot; la distilare, o parte din el trece sub forma de amoniac; cea mai mare parte însă distilă ca atare, sau rămâne în cox. Procentul de azot care trece sub forma de amoniac când se distilă cărbunii depinde de însăși modul cum

se face distilarea; în urma acestei observațiuni s'a încercat să se mărească procentul de amoniac (sau săruri amoniacale) prin diferite mijloace și modificațiuni aduse metodei de distilare; în special introducerea de vapori de apă mărește acest procent.

Alte surse de amoniac sânt urina și apele „canalurilor“ din orașele mari, — cu un cuvânt excrementele. Această sursă e utilizată în special de Franța ¹⁾.

Fecalele sânt adunate în bazine mari unde se lasă să fermenteze; apoi sânt supuse la distilare, extrăgându-se astfel amoniacul ce-l conțin.

Melassa care rămâne dela fabricarea zahărului din sfeclă sau trestie este întrebuințată deasemenea pentru prepararea amoniacului operațiunea nu prezintă nimic deosebit: se concentrează melassa; i se adaugă apoi 10% oxid de aluminiu calcinat și se distilă în retorte mari de fier. Atunci iau naștere o serie întreagă de gaze printre care și amoniac; aceste gaze sânt trecute apoi prin camere cu carbonat de calciu înroșit, pe care amoniacul îl atacă descompunându-l și formând carbonat de amoniu; după aceasta gazele se trec prin apă, pentru spălare și la urmă se trec prin acid sulfuric unde se rețin și ultimele părți de amoniac.

Aceste două ultime metode tind să dispară și să fie înlocuite, în urma progreselor făcute de știință și industrie prin găsirea unor noi

¹⁾ În 1905 Franța a scos 13.000 tone amoniac din fecale din care 10.000 tone numai din Paris.

mijloace de preparat amoniacul, în mod sintetic, și despre care vom vorbi în cele ce urmează.

Sinteza din elemente. Haber și Bosch au găsit că azotul se unește cu hidrogenul sub influența unor substanțe catalizatoare dând amoniac cu dezvoltare de căldură. Temperatura însă nu trebuie să treacă de 500—600° căci parte din amoniacul format se descompune din cauza căldurii și astfel se micșorează rendementul.

Operațiunea se execută în mod simplu trecându-se gazele întâiu printr'un purificator unde se curăță de substanțele străine; arsenic, bioxid de sulf, hidrogen sulfurat, hidrogen fosforat, oxid de carbon; acestea dacă ar trece peste substanța catalizatoare s'ar combina cu dânsa, făcând-o inactivă.

Gazele astfel purificate sânt apoi comprimate la 200 atmosfere și trecute prin elementul de contact ce conține substanța catalizatoare; aceasta este încălzită la 500—600°; amoniacul care se formează este apoi răcit la 50° așa că se lichefiază. Azotul și hidrogenul care n'au intrat în reacțiune sânt conduse din nou sub presiune peste catalizator; se formează din nou amoniac; și așa mai departe.

Azotul și hidrogenul se obțin destul de ușor; azotul se obține din aerul atmosferic prin fixarea oxigenului pe cupru înroșit; hidrogenul se obține din gazul de apă din care se extrage oxidul de carbon cu oxid de fier.

În Germania, amoniacul sintetic astfel preparat acoperă nevoile industriei; Badische Anilin und

Soda Fabrik a instalat pentru prima oară o asemenea fabrică în 1913 când a produs 30000 tone. În timpul războiului s'a creat cu ajutorul statului o fabrică uriașă de amoniac la Bitterfeld care produce anual câteva sute de mii de tone de amoniac, întrebuințat mai ales pentru fabricarea acidului azotic sintetic — după cum am văzut mai înainte.

Un alt mijloc pentru a prepara amoniac sintetic este acela de a utiliza cianurile. Acestea — în special cea de bariuse pot obține din elemente la temperaturi ridicate; cu apa — în anumite condiții — ele se descompun dând carbonatul metalului respectiv și amoniac.

Așa se obține prin 1892 cianura de calciu, încorporându-se azotul de carbid (carbura de calciu) — produs eficient al electrotermiei, care servește pentru iluminat.

În anul 1898 Frank și Caro au observat că reacțiunea între carbid și azot se poate petrece la 1100° și în altă direcțiune și anume: în loc să se formeze cianură de calciu se forma cianamida de calciu și se separă cărbune.

Acest produs — cianamida de calciu — tratat cu apă dezvoltă amoniac cu formare de carbonat de calciu. El poate fi deci utilizat ca o nouă sursă de amoniac sau chiar ca îngrășământ chimic alături de sulfatul de amoniu.

În acest scop Germania și-a instalat o serie de fabrici de cianamidă de calciu acolo unde aveă și energie în cantitate din producția mondială.

Carbura de calciu care servește ca material prim la fabricarea cianamidei se prepară astăzi

în cantități enorme acolo unde energia electrică poate fi obținută cât mai eficient posibil, adică în preajma căderilor mari de apă.

Ea se obține supunând la acțiunea arcului voltaic un amestec cât mai intim posibil de oxid de calciu și cărbune: grafit, antracit, sau cox. La temperatura enormă de $2400\text{--}3000^{\circ}$ se formează carbidul, care, dacă temperatura se urcă, se descompune din nou în elemente.

Operația se face în cuptoare electrice de dimensiunile $9 \times 4 \times 3$ m.; pereții sânt din cărămizi refractare de samotă; fundul cuptorului e acoperit cu o pătură de cărbune aglomerat care servește drept unul din poli. Celălalt pol e făcut tot din cărbune: trei electrozi de cărbune de retortă, în legătură cu un curent trifasat de $120\text{--}160$ volți și $5\text{--}10.000$ kilowatt.

Oxidul de calciu care se utilizează să fie cât mai pur posibil; nu trebuie în special să conțină mai mult de 2% Magneziu — căci acesta împiedică formarea carburii; de asemenea nu-i permis să aibă sulfat de calciu care, în cuptor, ar fi redus la sulfură de calciu, scăzând astfel valoarea comercială a carbidului.

Înainte carbidul se întrebuințează pentru iluminat; dela 1898 încoace, de când Frank și Caro au găsit că se formează cianamidă de calciu prin acțiunea azotului la 1100° asupra carbidului, se întrebuințează pentru fabricarea în mare a acesteia.

Ea se prepară astfel: dacă se încălzește carbura de calciu la 1100° și dacă prin masa astfel încălzită se trece un curent de azot, carbura intră

în reacțiune cu acesta și dă cianamidă cu separare de carbon.

Reacțiunea are loc cu dezvoltare de căldură ceiace contribuie ca ridicarea temperaturii întregei mase în reacție; dacă ea trece peste 1300° atunci cianamida formată se descompune, formându-se din nou carbura de calciu și degajându-se azot. Din această cauză s'a încercat să se introducă diferite substanțe catalizatoare care să amorseze reacția la o temperatură inferioară lui 1100° ; pentru ca în cursul ei să nu se ridice peste 1300° .

Printre altele s'a propus un adaos de 10% clorură de calciu; în adevăr reacția are loc ceva mai jos, dar metoda are desavantajul că dă un produs higroscopic și cu apă se descompune imediat; ea merge ceva mai bine când carbidul conține ceva oxid de calciu netransformat în carbură.

Operația se face în sobe rotative încălzite cu gazele dela combustie; azotul care se introduce se obține din aerul atmosferic după Linde, sau prin scoaterea oxigenului cu cupru înroșit.

În timpul războiului mondial s'a instalat o fabrică de cianamidă și la Dicosîn Martin în Ardeal. Interesant aci e modul cum se obține azotul pentru reacțiune: în fabrică se întrebuințează gazul metan ca energie calorică; acesta arzând consumă oxigenul din aer și dă ca produse de ardere bioxid de carbon și vapori de apă; Gazele dela combustie conțin deci pe lângă azot și oxigen, bioxid de carbon și ceva vapori de apă. Pentru a izola azotul ele sânt trecute prin

hidrat de potasiu — de care se fixează bioxidul de carbon formând carbonat de potasiu; azotul și oxigenul, neabSORbite, sânt trecute peste cupru înroșit de care se fixează oxigenul formându-se oxid de cupru. Azotul astfel isolat este trecut la sobele cu carbură de calciu. El este de 50 ori mai eficient decât azotul obținut cu procedeul Linde.

Infine o ultimă metodă de preparat amoniac sintetic este aceea care utilizează azoturile metalice în special de calciu, magneziu, aluminiu, titan, siliciu etc.

Metoda nu-i prea răspândită și nu prezintă prea mare importanță; de aceea nu insistăm asupra ei.

BCU Cluj / Central University Library Cluj

CAP. IV

INTREBUINȚARILE ACIDULUI AZOTIC

Acidul azotic își găsește o vastă aplicare în industrie, în special la fabricarea acidului sulfuric după metoda camerilor de plumb, la fabricarea explosibilelor, a coloranților; azotații alături de sărurile de amoniu servesc ca îngrășăminte chimice întrebuințate în cantități din ce în ce mai mari.

Iată deci o serie întreagă de aplicări a acidului azotic și amoniacului pe care industria pune atâta preț.

În fabricarea acidului sulfuric, acidul azotic sau salpetrul joacă rol de substanță catalizatoare; el intervine în reacțiune oxidând bioxidul de sulf — gazul inecăcios ce se formează când se

arde pucioasa în aer — la trioxid de sulf; acesta din urmă cu vaporii de apă dă acidul sulfuric — așa de prețios pentru industrie. Dar acidul azotic întrebuintat în camerele de plumb nu se pierde ci este complet recuperat într'un turn special numit turnul lui Gay-Lussac.

Dar asupra acestei chestiuni este de scris un capitol mare, care ar putea face obiectul unei broșuri; de aceea nu mai insistăm.

De când călugărul **Bertold Schwarz** — care căută piatra filosofală, găsisese că un amestec de salpetru, pucioasă și cărbune în anume proporții, în contact cu o flacăra explodează, și până astăzi, acidul azotic și sărurile sale servesc pentru fabricarea explosibilelor.

După praful de pușcă al lui **Bertold Schwarz**, industria explosibilelor se dezvoltă din ce în ce apărând nitroglicerina, fulmicotonul, dinamita, acidul picric, trotilul etc., industrie ce a prosperat foarte mult în ultimii ani!...

În anul 1846 **Sobrero** găsi că dacă se tratează glicerina perfect pură, fără urme de apă, cu un amestec de acid azotic și sulfuric concentrați, se obține un lichid incolor, uleios, otrăvitor, insolubil în apă; încălzind cu precauție o mică cantitate arde cu sgomot, dar la încălzire bruscă sau lovire explodează. El botează acest lichid nitroglicerină. Greutatea ei de transport face însă pe oamenii de știință depe vremuri să caute un mijloc de a o face transportabilă. În acest scop **Nobel** găsește că dacă i se încorporează nisip fin — **Kieselgur** — nitroglicerina devine mai stabilă și nu explodează decât sub acțiunea

unei capse detonante. Nitroglicerina astfel preparată se numește dinamită după numele pe care i l-a dat însăși Nobel în 1867.

Fulmicotonul sau nitroceluloza, baza pulberii fără fum se obține prin tratarea celulozei cu acid azotic și acid sulfuric spălare cu alcool și eter: Alt explozibil preparat cu ajutorul acidului azotic este acidul picric — trinitrofenolul — obținut prin tratarea acidului fenic pur cu acid sulfuric concentrat și apoi cu acid azotic concentrat. Se obține în cristale mici galbene de o mare putere colorantă; în diferitele țări unde se întrebuințează se cunoaște cu diferite numiri: melinit, ekrasit, liddit șchimosă etc.

Trotitul sau trinitrotoluolul se utilizează ca explozibil pentru (granate), torpile submarine și mine flotante și submarine.

Acestea sânt numai câteva din explosibilele pentru a căror fabricare se cere acid azotic; pe lângă acestea mai sânt o serie întreagă întrebuințate numai pentru anumite lucrări, necunoscute marelui public.

Industria coloranților consumă o bună parte din acidul azotic și amoniacul preparat după cum am văzut, pentru a da pe piață un mare număr de nuanțe de culori cu baza de azot. Sensibilitatea la care s'a ajuns în această industrie e enormă dacă ne gândim că pentru unele culori se pot fabrica 200 nuanțe.

În fine agricultura își ia și ea partea ei de azotați și săruri de amoniu, întrebuințate ca îngrășăminte chimice.

Pământul arabil conține în genere azot asi-

milabil dar după 2—3 culturi intensive, el este complet epuizat; din această cauză omul este obligat să intervină și pentru a îmbunătăți culturile trebuie să înlocuiască azotul deja consumat de plante cu azot artificial produs de îngrășăminte.

Cel mai bun îngrășământ este salpetrul de Chili, al cărui azot este cel mai repede asimilat. În al doilea loc vine sulfatul de amoniu. Azotul acestuia este asimilat mai greu deoarece-i nevoie de prezența unor bacterii care să oxideze amoniul la azotați, sub care forma azotul este ușor asimilabil. Salpetrul de Nord apărut pe piață ca îngrășământ mai are avantajul că are și o importantă cantitate de calciu.

Clonura și azotații de amoniu, azotații de potasiu, cianamida de calciu sânt întrebuințate în cantități mari în același scop.

Asupra modului de asimilare al azotului de către plante nu se știe ceva sigur. Totuși un progres s'a realizat în urma descoperirii lui **Hellriegel** că leguminoasele n'au nevoie de îngrășăminte. Acest fapt se datorește unor bacterii care trăesc în simbioză cu rădăcinile leguminoaselor, și care au proprietatea de a transforma azotul atmosferic — neasimilabil ca atare — în azotați solubili, formă sub care azotul este ușor asimilabil.

Pe prezența acestor bacterii se bazează în trebuințarea sărurilor de amoniu ca îngrășămintă în agricultură.